

corr. no. 00/53709

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-538289

(P2002-538289A)

(43)公表日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(51)Int.Cl.
C 11 D 3/12
3/39
11/00
D 06 L 1/12

識別記号

F I
C 11 D 3/12
3/39
11/00
D 06 L 1/12

マーク (参考)
4 H 0 0 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 70 頁)

(21)出願番号 特願2000-603335(P2000-603335)
(86) (22)出願日 平成11年3月9日(1999.3.9)
(85)翻訳文提出日 平成13年9月10日(2001.9.10)
(86)国際出願番号 PCT/US99/05064
(87)国際公開番号 WO00/53709
(87)国際公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、
ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、
プラザ (番地なし)
ONE PROCTER & GANBLE PLAZA, CINCINNATI,
OHIO, UNITED STATES
OF AMERICA
(74)代理人 弁理士 吉武 賢次 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 洗剤組成物

(57)【要約】

フルル酸ジブチル (DBP) 吸収値が 6.8 g / 100 g
未満であり、粒子径が 1.5 ミクロン以下であり、粒子径
が 4.5 ミクロンを超える粒子が 0.009 重量% 以下に
なる様な粒子径分布を有する低吸収性ゼオライトを含
む、特に洗濯用途に好適な洗剤組成物を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゼオライトを含んでなる洗剤組成物であって、ゼオライトのジブチルフタレート(DBP)吸収値が、本明細書に規定されるように68g/100g未満であり、ゼオライトの少なくとも99重量%が(本明細書に規定されるように測定して)15ミクロン以下の粒子径を有し、0.09重量%以下が(本明細書に規定されるように測定して)45ミクロンを超える粒子径を有する、洗剤組成物。

【請求項2】

ゼオライトの0.05重量%以下が45μmを超える粒子径を有する、請求項1に記載の洗剤組成物。

【請求項3】

ゼオライトの0.01重量%以下が45μmを超える粒子径を有する、請求項2に記載の洗剤組成物。

【請求項4】

ゼオライトが、ゼオライトの99重量%が0.1μm以上の粒子径を有するような粒子径を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項5】

ゼオライトが、予め形成された洗剤組成物またはその成分と混合されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項6】

過炭酸塩化合物をさらに含んでなる、請求項1～5のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項7】

布地に柔軟性を付与するクレーをさらに含んでなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項8】

ゼオライトが、予め形成された粒子の一部として存在し、予め形成された粒子が少なくとも5重量%の陰イオン系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項1～7のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項 9】

陰イオン系界面活性剤のクラフト点が40℃未満である、請求項8に記載の洗剤組成物。

【請求項 10】

ゼオライトがゼオライトAまたはゼオライトXである、請求項1～9のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項 11】

ゼオライトがゼオライトAである、請求項1～10のいずれか一項に記載の洗剤組成物。

【請求項 12】

少なくとも99重量%が15μm以下の粒子径を有し、かつ1重量%未満が45μmを超える粒子径を有してなる粒子径分布と、68g/100g未満のDBP値とを有するゼオライトを、他の洗剤成分と混合して、凝集物または押出物を形成する、洗剤組成物の製造方法。

【請求項 13】

第一工程で、99重量%が15μm未満である粒子径と、68g/100g未満のDBP値とを有する市販のゼオライトを分別スクリーンに通し、45μmを超える粒子径を有するゼオライトの粒子を実質的にすべて除去し、次いで、残ったゼオライトを第二工程で他の洗剤成分と混合する、洗剤組成物の製造方法。

【請求項 14】

少なくとも99重量%が15μm以下の粒子径を有し、かつ1重量%未満が45μmを超える粒子径を有してなる粒子径分布と、68g/100g未満のDBP吸収値とを有するゼオライトの、布地の残留物を減少させるための、洗剤組成物における使用。

【発明の詳細な説明】**【0001】****技術分野**

本発明は洗剤、特に洗濯用洗剤に関する。より詳しくは、本発明は固体の、例えば顆粒状または錠剤形態の洗剤に関する。

【0002】**発明の背景**

洗剤組成物、特に洗濯用洗剤として使用する洗剤組成物は良く知られている。洗剤製品、特に固体の洗剤製品、に関連する問題はそれらの不完全な溶解およびゲル化であり、このために投入装置の中や洗濯操作の際に洗剤の残留物が残り、布地に未溶解製品が付着することがある。その様な残留物は、乾燥した後でも布地に目に見えるので好ましくない。この問題は、洗剤工業における、活性成分の含有が高い高かさ密度の顆粒状組成物、例えばかさ密度が550 g/l以上、さらには600 g/l以上の顆粒状洗剤組成物、に向かう最近の傾向により、悪化している。

【0003】

界面活性剤洗浄系の効率、例えばある種の汚れ成分と洗剤洗浄系の相互作用による効率、にとって水の硬度イオンが有害であることは良く知られている。洗剤処方者は、水硬度イオンを封鎖し、それによって界面活性剤系から得られる最大限の洗浄性能を確保するビルダー系を洗剤組成物中に配合することにより、この問題に対処している。リン酸塩ビルダー系は非常に効果的であるが、それらの使用に伴う環境上の問題から、代わりに使用するビルダー、例えばゼオライト、が良く知られており、広く使用されている。ゼオライトは、効果的なビルダー特性を有し、1970年代から洗剤組成物に効果的に配合されている。

【0004】

しかし、ゼオライトビルダーは水に対する溶解度が非常に低く、どの様に処理しても、他の洗剤成分、例えば界面活性剤、炭酸塩およびケイ酸塩、等と相互作用するゼオライトの性質により、洗剤組成物の残留物が布地に付着する問題が悪化する。

【0005】

洗剤におけるゼオライトビルダーの使用に関しては多くの開示がある。例えば、米国特許第4000094号、第4264464号、日本国特許第08/283799号、国際特許第WO96/21717号はすべてその様な洗剤組成物を開示しており、ゼオライトの好ましい平均粒子径を規定している。国際特許第WO97/34980号は、布地残留物を少なくし、液体保持容量を増加したゼオライト粒子の提供に関する。このために、この特許出願は、平均重量粒子径（50重量%のゼオライトが有する粒子径）が1～10 μm であるゼオライトP上にアルカリ金属ケイ酸塩を付着させた変性ゼオライト粉末を記載している。

【0006】

米国特許第4457854号は、ゼオライトと炭酸塩の水性スラリーを噴霧乾燥させ、次いで水溶性ケイ酸塩粉末と液体形態の非イオン系洗剤と混合させて製造した、噴霧乾燥したベースビーズの粒子により、自由流動性洗剤が製造されることを開示している。布地の残留物は、ケイ酸塩をゼオライトおよび炭酸塩と共にクラッチャー混合物に配合するのではなく、水和アルカリ金属ケイ酸塩を後添加することにより減少するといわれている。この特許は、好ましい「平均最終ゼオライト粒子径」15 μm も記載している。

【0007】

実際には、ゼオライトは上記の文献に概要を示す平均粒子径を有することができるが、市販のゼオライトは、広い粒子径分布を有し、より大きなゼオライト粒子を有する。これは、吸収性の高いゼオライトに特に当たるが、これは、その様なゼオライトの処理条件によるものである。吸収性の高い結晶性ゼオライトは、ゼオライトのクリスタライトを形成し、形成工程で、互いに密着させ、吸収性の良いクリスタライトの集団を含んでなる粒子を形成する方法により製造することができる。その様な製造方法は制御するのが比較的困難なので、製造されたゼオライトの粒子は、形状が非常に不規則であり、粒子径分布が広い傾向がある。吸収性の低いゼオライトの製造に使用する方法は、より大きく、より規則的な結晶を形成するためにより長い結晶化時間を必要とし、製造された個々の結晶は一般的に、使用上目標とする粒子径を有する。

【0008】

ここで本発明者は、結晶性ゼオライトの特定画分を選択することにより、驚くべきことに、洗剤組成物に使用した時に布地の残留物性能が改良されることを見出だした。本発明者は、驚くべきことに、平均粒子径だけでゼオライトを選択してもこの利点は得られず、さらに、より大きな粒子の存在が不可欠であり、これによって、特定のゼオライト画分を選択した時に布地の残留物が著しく減少することを見出だした。

【0009】

吸収性ゼオライトの製造で形成される非常に小さなクリスタライトの集団と比較して、低吸収性ゼオライトの規則性が増加することにより、先行技術の問題が解決され、良好な残留物特性が得られると期待される。しかし、本発明者は、低吸収性ゼオライトを形成する製法で、実際、製造される（平均的な個々の結晶サイズが $10\text{ }\mu\text{m}$ まで、さらには $20\text{ }\mu\text{m}$ までの）比較的大きな結晶が、製法の最終段階で、あるいは使用前の貯蔵中に、互いに密着し、2または3個以上の結晶の塊を形成することを発見した。個々の結晶は比較的大きいので、良好な結果が期待される場合にも、この少量の塊形成が残留物特性を急速に悪化させことがある。従って、平均粒子径を選択するだけではなく、洗剤組成物中に配合する前に、大き過ぎる粒子を除去することがより重要である。

【0010】

発明の概要

本発明により、ゼオライトを含んでなる洗剤組成物であって、ゼオライトのジブチルフタレート（D B P）吸収値が（本明細書に規定されるように） $68\text{ g}/100\text{ g}$ 未満であり、以下に規定するレーザー回折により測定して、ゼオライトの少なくとも99重量%が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有し、湿式篩試験で測定してゼオライトの0.09重量%以下が $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有することを特徴とする組成物を提供する。

【0011】

好みしい洗剤組成物では、ゼオライトは、ゼオライトの0.05重量%以下、最も好みしくは0.01重量%以下が $45\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子径を有する。

【0012】

また、好ましくは、ゼオライトの少なくとも99重量%の粒子径が0.05μm以上、最も好ましくは0.1μm以上である。理論に捕らわれたくないが、発明者は、小さな粒子径のゼオライトは洗浄工程中に布地表面上のフィブリルにより捕獲され、次いで互いに固まってより大きな粒子を形成し、これが布地表面上に付着する布地残留物になる傾向があるので、少なくとも99重量%が0.05μm、好ましくは0.1μm以上の粒子径を有するゼオライトを使用することにより、布地の残留物が最少に抑えられると考える。

【0013】

本発明により、D B P吸収値がここに規定する様に68g/100g未満であり、以下に規定するレーザー回折により測定して、ゼオライトの少なくとも99重量%が15μm以下の粒子径を有し、湿式篩試験で測定してゼオライトの0.09重量%以下が45μm以上の粒子径を有するゼオライトを洗剤組成物に使用し、布地残留物を減少させる方法も提供する。

【0014】

発明の詳細な説明ゼオライト

粒子径が45μmを超えるゼオライトの比率を決定するための粒子径測定は、湿式篩試験を使用して行なう。湿式篩試験では、供試ゼオライトのバッチから、ゼオライトの各試料に対して下記の試験を2回行ない、45μmを超える粒子径を有するゼオライトの比率を求め、2つの試料の平均値を計算する。その平均値が、必要とする粒子径比率である。2つの値の差が、大きい方の値の10%を超えている場合、その結果は廃棄し、この手順を繰り返す。

【0015】

湿式篩試験では、ゼオライトの試料100g(±0.1g)を1000mlのビーカー中に蒸留水500mlと共に入れる。ビーカー中の液体を、ビーカーの底に残留物が残らなくなるまで攪拌する。次いで、ビーカーの内容物を45ミクロン孔の篩(直径200mmの標準的な黄銅またはステンレス鋼製の篩)の上に空ける。液体は保持されない。次いで、ビーカーに追加の蒸留水を入れ、残っている残

留物と混合し、その濯ぎ水を篩の上に注ぐ。次いで、篩に対する濯ぎ工程を行なう。篩用のベースパンに蒸留水を満たし、篩をベースパンの上に載せる。水面の高さがメッシュの高さより約5～10mm上になるまで、さらに蒸留水を加える。穏やかな渦巻き動作により残留物を2～3分間洗浄する。次いで、篩を除去し、ベースパン中の水を検査する。濁りが残っている場合、その水は廃棄し、篩の濯ぎ工程を繰り返す。水が透明である場合、篩を、105±2℃に予備加熱した加熱炉に1時間入れる。次いで篩を加熱炉から取り出し、10±1分間冷却させる。黄銅ワイヤブラシを使用して残留物を払い落とし、予め計量したペトリ皿の上に集める。少なくとも小数点以下2桁までの精度を有する天秤を使用し、できるだけ早く（2～3分間以内に）秤量することにより、残留物の重量を決定する。残留物の重量が、粒子径が45ミクロンを超えるゼオライトの百分率である。

【0016】

湿式篩試験は、特定粒子径の画分を測定するので、ゼオライトの粒子径分布を測定し、ゼオライトの99重量%が15ミクロン以下の粒子径を有するか、否かを決定するには適していない。従って、この測定には、レーザー回折測定法を使用する。この試験では、Paradoxソフトウェアシステムを備えたHELOS/KA中央ユニット、QUIXEL液体分散システムおよび2mmCUVETTEを含んでなるSympatec Laser Diffractorを使用する。

【0017】

蒸留水500mlを超音波浴に入れ、ゼオライトの試料を加える。液体を超音波浴中に周波数40KHzで10分間放置し、この間に、超音波がゼオライトの個々の粒子を実質的に均質に分散させる。分散物の試料を超音波浴から取り出し、ソフトウェアが測定に最適な濃度に達したことを示すまで、QUIXEL中の蒸留水1リットル中に徐々に加える。好適な濃度は例えば0.5g/lである。

【0018】

2mmCUVETTEをQUIXELの中に置き、87.5μmレンズを使用して水性懸濁液の粒子径分布測定を10秒間にわたって行なう。この測定方法により、15μm以下の粒子径を有する試料の重量百分率が得られる。

【0019】

ゼオライトのD B P吸収値を決定するために、混合室中で、ジーニー-ブチルフタレート (D B P) を、予め計量したゼオライトの試料上に自動的に滴定する。D B Pを滴定する時、トルクレオメーターを使用し、混合および凝集プロファイルを飽和点まで記録する。より詳しくは、ゼオライトの25g試料を小数点以下2桁まで秤量し、次いでBrabenderアブソートメーターの混合室中に実質的に均質に配分して入れる。D B Pは、2.4ml/分 ($\pm 0.2\text{ml/分}$) の速度でD B Pを供給する様に校正したLEWAポンプから混合室中に、アブソートメーターから125 rpmの速度で攪拌しながら供給し、混合中のトルクをBrabenderチャートレコーダーにより記録する。D B Pは、最大トルクに達するまでD B Pを加える。飽和点を確実に超える様に、さらに20~30秒間後、Brabenderチャートレコーダーを停止する。

【0020】

D B P値を計算するため、最高トルク値と基線の中間に水平線を引く。この水平線Aはピークを通過する。ピークの上り斜面と下り斜面の間の距離を線Aに沿って測定し、線Aに沿ったピークの上り斜面と下り斜面から等間隔で垂直線Bを引く。この線Bを使用し、下記の式によるD B P値を決定する。D B P吸収値 ($\text{g}/100\text{g}$) = $[(D/R) \times (V) \times (100)] / M$

ここでD=試験開始から飽和までの距離 (mm)

R=チャートレコーダーの記録紙の速度 (mm/分)

V=D B P供給の毎分平均速度 (ml/分)

すなわち、【試験前の5分間に供給されたD B P (g) + 試験後の5分間に供給された (g)] / 10

M=使用した試料の質量 (g)

D B P値は65g/100g未満、または60または55g/100g未満でもよい。

【0021】

本発明で使用するのに好ましいゼオライトは、ゼオライトの99重量%の粒子径が0.05μm以上、最も0.1μm以上である様な粒子径を有する。その様な小粒子径を有する粒子の比率を検出するには、これらの粒子を、走査電子顕微鏡

により、Computer Assisted Microscopy—The Measurement and Analysis of Images by John C. Russ; Plenum Press, NY and London 1990, Chapter 8 pp.221-265に記載されているデータの立体学的解析を使用して測定することができる。

【0022】

規定されるゼオライトを得るために、市販の材料を、いずれかの通常の方法で区分する、例えば篩を使用して適切なゼオライト画分を得ることができる。発明者は、ゼオライトの試料1トン中で、請求する粒子径の必要条件に確実に適合させるのが特に効果的であることを見出だした。その様な大量のゼオライト試料は、その値が工場間の変動により悪影響を受けない程十分に大量であるので、特に有用である。

【0023】

ゼオライトは結晶性アルミノケイ酸塩である。好適なアルミノケイ酸塩ゼオライトビルダーは、単位セル式 $Na_x [(AlO_4)_z, (SiO_4)_y] \cdot xH_2O$ を有し、式中、zおよびyは少なくとも6であり、zとyのモル比は1.0～0.5であり、xは少なくとも5、好ましくは7.5～276、より好ましくは10～264である。アルミノケイ酸塩材料は水和した形態にあり、好ましくは結晶性であり、10%～2.8%、より好ましくは18%～22%の結合した形態の水を含む。

【0024】

アルミノケイ酸塩ゼオライトは、天然産の材料でもよいが、合成品が好ましい。合成結晶性アルミノケイ酸塩イオン交換材料は、ゼオライトA、ゼオライトB、ゼオライトP、ゼオライトX、ゼオライトHS、およびそれらの混合物として市販されている。ゼオライトAおよびゼオライトXが好ましい。特に好ましいゼオライトAは式 $Na_{1.2} [AlO_4]_{1.2} (SiO_4)_{1.2} \cdot xH_2O$ を有し、xは20～30、特に27である。ゼオライトXは式 $Na_{8.6} [AlO_4]_{8.6} (SiO_4)_{10.6} \cdot 276H_2O$ を有する。

【0025】

ゼオライトMAPビルダーも本発明で使用するのに好適である。ゼオライトMAPは、ヨーロッパ特許第384070A号(Unilever)に記載されている。この

物質は、ゼオライトP型のアルカリ金属アルミノケイ酸塩として定義され、ケイ素とアルミニウムの比が1.33以下、好ましくは0.9~1.33、より好ましくは0.9~1.2である。ケイ素とアルミニウムの比が1.15以下、特に1.07以下であるゼオライトMAPが特に重要である。

【0026】

ゼオライトは本発明の洗剤組成物またはその成分中に1重量%~99重量%の量で存在することができる。一般的に、本発明の洗剤組成物中のゼオライトの量は、少なくとも2重量%、または少なくとも5重量%、さらには少なくとも10または20重量%である。一般的に、洗剤組成物中に、ここに規定するゼオライトは、80重量%以下、または50重量%以下、さらには40重量%以下の量で存在する。

【0027】

上記のゼオライトは、洗剤組成物中に、乾燥添加粒子材料として、規定する粒子径で直接、あるいは、規定された粒子径のゼオライトおよび結合剤から形成された、より大きな、例えば100~1500ミクロン、の粒子として配合することができる。好適な結合剤には、洗剤の分野で一般的な他の洗剤成分および結合剤、例えば重合体状材料、例えばマレイン酸および/またはアクリル酸モノマーを基剤とする材料、ポリアルキレングリコール、例えばPEG、水和し得る塩またはその様な塩の酸、例えばクエン酸またはアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ金属炭酸塩が挙げられる。その様な粒子では、ゼオライトは粒子の99重量%まで、一般的には乾燥添加された粒子の少なくとも90重量%を構成する。その様な大粒子ゼオライトを基材とする顆粒は、一般的に少なくとも60重量%のゼオライトを含む。

【0028】

あるいは、規定する粒子径のゼオライトを、1種以上の他の洗剤成分、例えば他のビルダー成分および/または界面活性剤、と共に洗剤処理工程にかけ、粒子状洗剤を形成する。この場合、規定するゼオライトを含む粒子状洗剤成分は、一般的に80重量%まで、より一般的には70重量%まで、さらには60重量%までの粒子状洗剤成分を含む。本発明の好ましい態様では、ゼオライトは、陽イオ

ン系界面活性剤を含んでなる粒子状洗剤組成物として存在する。本発明の他の好ましい実施態様では、ゼオライトは、陰イオン系界面活性剤または陰イオン系および陽イオン系界面活性剤を含んでなる粒子状洗剤組成物として存在する。好適な陰イオン系界面活性剤は、以下に界面活性剤と題する項で説明するが、アルキルベンゼンスルホネートを含む。特に好ましい陰イオン系界面活性剤は、グラフト温度が45℃以下、または40℃以下である界面活性剤である。

【0029】

本発明の一実施態様では、ゼオライトは、噴霧乾燥した粒子を介して洗剤組成物中に配合する。その様な粒子は、好ましくは少なくとも15重量%、または少なくとも20重量%、さらには25重量%を超える界面活性剤を含む。界面活性剤は、以下に記載する様な陰イオン系、陽イオン系、非イオン系、両性または双生イオン系またはそれらの混合物でよい。本発明により提供される残留物の減少に関して、噴霧乾燥した粒子はアルカリ金属ケイ酸塩も含むことができ、ゼオライトおよびアルカリ金属ケイ酸塩の両方をクラッチャーハイブリッド物の中に添加し、一緒に噴霧乾燥させる。従って、本発明の製法では、規定する粒子径および吸収性を有するゼオライトを他の洗剤成分と混合してクラッチャースラリーを形成し、これを噴霧乾燥させ、次いで噴霧乾燥させた粉末を他の洗剤成分と混合して顆粒状洗剤を形成し、これを所望により錠剤に圧縮する。本製法のどの工程でも所望により使用する結合剤を配合することができる。

【0030】

本発明の別の実施態様では、規定するゼオライトを凝集物を介して洗剤組成物中に配合する。ゼオライトを他の洗剤成分で通常の方法で凝集させ、その高吸収特性を保持し、優れた布地残留物性能を有する製品を製造することができる。凝集製法は、下記の特許出願、すなわちヨーロッパ特許出願第EP-A-367339号、第EP-A-420317号および第EP-A-506184号のすべてに記載されている。

【0031】

やはり、製造された粒子状洗剤成分を他の洗剤成分と混合し、所望により錠剤に圧縮することができる。所望により使用する結合剤は、製法のどの段階でも配

合することができる。

【0032】

本発明の別の態様では、ゼオライトを押出物を介して洗剤組成物中に配合することができる。例えば本発明の好ましい製法では、規定するゼオライトを他の洗剤成分と混合して粘性のペーストを形成し、これを押し出し、押し出された長さの洗剤組成物を形成する。これらの長さを短い部分に切断し、所望により成形して洗剤顆粒を形成する。やはり、製造された洗剤粒子を他の洗剤成分と混合し、所望により錠剤に圧縮することができる。その様な押出し製法では、規定するゼオライトの使用は特に有利である。ゼオライトの吸収性が高いために、大量の有機洗剤成分、例えば界面活性剤、を洗剤ペーストに配合しても、なお非粘性の、容易に押し出されるペーストを製造することができる。典型的な押出し製法は独国特許第D E - A - 1 9 5 2 4 2 8 7 号に記載されている。

【0033】

ゼオライトは良好な吸収特性を有するので、液体洗剤成分を、ゼオライトを含む洗剤組成物またはその成分に後から配合し、その後で他の洗剤成分を加えることができる。特に、液体形態の陰イオン系および／または非イオン系および／または陽イオン系界面活性剤を、所望により溶解助剤、例えば脂肪酸およびそれらの誘導体および／またはエステル化されたポリオール、例えばグリセリドおよび／またはセッケン、と共に、予め形成された洗剤成分に添加することができる。

【0034】

本発明の洗剤組成物では、過炭酸塩漂白剤も含む洗剤組成物において他の利点も得られる。過炭酸塩は、給湿性のために特に敏感であり、貯蔵中に活性を失い易いが、規定するゼオライトは表面積が高く、吸湿性が良いので、貯蔵中の効果的な水分溜めとして作用し、過炭酸塩を湿分およびその後の活性低下から保護することができる。

【0035】

洗剤組成物中に存在する場合、洗剤組成物の僅か25重量%未満の、混合された水和し得る無機塩、あるいはさらに組成物全体中に洗剤組成物の25重量%未満の水和し得る無機塩、が、例えば分離した粒子として存在するのも好ましい。

無機過酸素漂白剤が存在するのが好ましく、その際、過炭酸塩が存在するのが好ましい。

【0036】

本発明の一実施態様では、本洗剤組成物が1種以上の陰イオン系界面活性剤およびゼオライト（アルミノケイ酸塩）ビルダーを含んでなるのが好ましく、その際、少量のアルミノケイ酸塩ビルダーと陰イオン系界面活性剤だけ、すなわち陰イオン系界面活性剤の50%未満、あるいは30%未満、およびアルミノケイ酸塩の50%未満、あるいは30%未満、が緊密な混合物にあるのが好ましく、陰イオン系界面活性剤とアルミノケイ酸塩ビルダーは実質的に緊密に混合していないのがさらに好ましい。この様に、組成物は、陰イオン系界面活性剤またはアルミノケイ酸塩のどちらかを含んでなる少なくとも2種類の分離した粒子を含んでなるのが好ましい。「緊密な混合物」とは、本発明の目的には、構成成分の2種類以上の原料が実質的に均質に、その成分または粒子中で分割されていることを意味する。これによって、組成物の溶解度および／または供給効率が改良されることが分かった。

【0037】

本発明の別の実施態様では、組成物が、低レベル、例えば組成物の10重量%未満、さらには5重量%未満、のアルミノケイ酸塩ビルダーだけを含んでなるのが好ましく、その際、組成物は溶解度の高いビルダー、例えばクエン酸ナトリウムまたはクエン酸、炭酸塩、および／または結晶性層状ケイ酸塩、を含んでなるのが好ましい。

【0038】

組成物は、ビルダー系として、またはビルダー系の一部として、0.5～80重量%の結晶性層状ケイ酸塩、好ましくはNaSKS-6、および10～70重量%の界面活性剤、好ましくは陰イオン系界面活性剤、を含んでなる凝集物を含んでなるのも好ましく、その際、凝集物の10重量%未満が遊離の水であるのが好ましく、より好ましくは30～60重量%が結晶性層状ケイ酸塩であり、20～50重量%が陰イオン系界面活性剤である。

【0039】

他の洗剤成分

本発明の組成物は、他の洗剤成分も含む。これらの他の成分の正確な性質、およびそれらの配合レベルは、組成物または成分の物理的形態、およびそれを使用する洗浄操作の正確な性質により異なる。

【0040】

界面活性剤

本発明の成分および組成物は、好ましくは陰イオン系、非イオン系、陽イオン系、両性(ampholytic)、両性(amphoteric)および双生イオン系界面活性剤およびそれらの混合物を含む。

【0041】

陰イオン系、非イオン系、両性(ampholytic)、および双生イオン系界面活性剤の区分、およびこれらの界面活性剤の品種の典型的な一覧は、米国特許第3,929,678号、1975年12月30日にLaughlinおよびHeuringに公布、に記載されている。その他の例は、「Surface Active Agents and Detergents」(Vol.IおよびII、Schwartz, Perry およびBerch)に記載されている。好適な陽イオン系界面活性剤の一覧は米国特許第4,259,217号、1981年3月31日にMurphyに公布、に記載されている。

【0042】

存在する場合、両性(ampholytic)、両性(amphoteric)および双生イオン系界面活性剤は、一般的に1種以上の陰イオン系および/または非イオン系界面活性剤との組合せで使用される。

【0043】

陰イオン系界面活性剤

本発明の成分および/または洗剤組成物は、好ましくは陰イオン系界面活性剤をさらに含んでなる。洗剤目的に有用な実質的にすべての陰イオン系界面活性剤を洗剤に配合することができる。これらの界面活性剤には、陰イオン系サルフェート、スルホネート、カルボキシレートおよびサルコシネート界面活性剤の塩(例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム、および置換されたアンモニウム塩、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミン塩を含む)が挙げられる。陰

イオン系サルフェートおよびスルホネート界面活性剤が好ましい。陰イオン系界面活性剤は、好ましくは0.1～60重量%、より好ましくは1～40重量%、最も好ましくは5～30重量%の量で存在する。

【0044】

スルホネートおよびサルフェート界面活性剤、好ましくはここに記載する様な線状の、または分岐したアルキルベンゼンスルホネートおよびアルキルエトキシサルフェート、を、好ましくはここに記載する様な陽イオン系界面活性剤と組み合わせて含んでなる界面活性剤系が非常に好ましい。

【0045】

他の陰イオン系界面活性剤には、イセチオネート、例えばアシルイセチオネート、N-アシルタウレート、メチルタウライドの脂肪酸アミド、アルキルスクシネートおよびスルホスクシネート、スルホスクシネートのモノエステル（特に飽和化された、および不飽和化されたC₁₂～C₁₈モノエステル）、スルホスクシネートのジエステル（特に飽和化された、および不飽和化されたC₆～C₁₄ジエステル）、N-アシルサルコシネートが挙げられる。樹脂酸および水素化樹脂酸、例えばロジン、水素化ロジン、およびタロウ油中に存在するか、またはタロウ油に由来する樹脂酸および水素化樹脂酸、も好適である。

【0046】

陰イオン系サルフェート界面活性剤

ここで使用するのに好適な陰イオン系サルフェート界面活性剤には、線状の、および分岐した第1級および第2級アルキルサルフェート、アルキルエトキシサルフェート、脂肪オレオイルグリセロールサルフェート、アルキルフェノールエチレンオキシドエーテルサルフェート、C₆～C₁₇アシル-N-（C₁～C₄アルキル）および-N-（C₁～C₂ヒドロキシアルキル）グルカミンサルフェート、およびアルキル多糖のサルフェート、例えばアルキルポリグルコシドのサルフェート（以下に記載する非イオン系の非硫酸化化合物）が挙げられる。アルキルサルフェート界面活性剤は、好ましくは線状の、および分岐した第1級C₁₀～C₁₈アルキルサルフェート、より好ましくはC₁₁～C₁₆の分岐鎖状のアルキルサルフェートおよびC₁₂～C₁₄直鎖状のアルキルサルフェートから

選択される。

【0047】

アルキルエトキシカルフェート界面活性剤は、分子1個あたり0.5～20モルのエチレンオキシドでエトキシル化されたC₁。₈ アルキルカルフェートからなる群から選択するのが好ましい。より好ましくは、アルキルエトキシカルフェート界面活性剤は、分子1個あたり0.5～7、好ましくは1～5モルのエチレンオキシドでエトキシル化されたC₁。₈ より好ましくはC₁。₁～C₁。₅ アルキルカルフェートである。

【0048】

本発明の特に好ましい態様は、好ましいアルキルカルフェートおよび／またはスルホネートと、アルキルエトキシカルフェート界面活性剤の混合物を使用する。その様な混合物はPCT特許出願第WO93/18124号に記載されている。

【0049】

陰イオン系スルホネート界面活性剤

ここで使用するのに好適な陰イオン系スルホネート界面活性剤には、C₅～C₂₀の線状アルキルベンゼンスルホネート、アルキルエステルスルホネート、C₆～C₂₂第1級または第2級アルカンスルホネート、C₆～C₂₄オレフィンスルホネート、スルホン化ポリカルボン酸、アルキルグリセロールスルホネート、脂肪アシルグリセロールスルホネート、脂肪オレイルグリセロールスルホネート、およびそれらの混合物の塩が挙げられる。

【0050】

陰イオン系カルボキシレート界面活性剤

好適な陰イオン系カルボキシレート界面活性剤には、アルキルエトキシカルボキシレート、アルキルポリエトキシポリカルボキシレート界面活性剤およびセッケン（「アルキルカルボキシル」）、特にここに記載する特定の第2級セッケン、が挙げられる。好適なアルキルエトキシカルボキシレートは、式R-O-(CH₂-CH₂-O)_xCH₂-COO⁻M⁺を有する物質を包含し、式中、RはC₆～C₁₈アルキル基であり、xは0～10であり、エトキシレートは、xが0である物

質の量が20重量%未満になる様に分布しており、Mは陽イオンである。好適なアルキルポリエトキシポリカルボキシレート界面活性剤は、式 $\text{RO}-\text{(CH}_1-\text{CH}_2-\text{O})-\text{R}_3$ を有する界面活性剤を包含し、式中、Rは $\text{C}_6\sim\text{C}_{18}$ アルキル基であり、xは1~25であり、 R_1 および R_2 は、水素、メチル酸基、コハク酸基、ヒドロキシコハク酸基、およびそれらの混合物からなる群から選択され、 R_3 は水素、置換された、または置換されていない、1~8個の炭素原子を有する炭化水素、およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0051】

好適なセッケン界面活性剤は、第2級炭素に結合したカルボキシル単位を含む第2級セッケン界面活性剤を包含する。ここで使用するのに好ましい第2級セッケン界面活性剤は、2-メチル-1-ウンデカン酸、2-エチル-1-デカン酸、2-プロピル-1-ノナン酸、2-ブチル-1-オクタン酸および2-ペンチル-1-ヘプタン酸の水溶性塩からなる群から選択された水溶性物質である。

ある種のセッケンは発泡抑制剤として包含することもできる。

【0052】

アルカリ金属サルコシネート界面活性剤

他の好適な陰イオン系界面活性剤は、式 $\text{R}-\text{CON}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{COOM}$ のアルカリ金属サルコシネートであり、式中、Rは $\text{C}_6\sim\text{C}_{18}$ の線状の、または分岐した、アルキルまたはアルケニル基であり、 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基であり、Mはアルカリ金属イオンである。好ましい例は、ナトリウム塩の形態にあるミリスチルおよびオレイルメチルサルコシネートである。

【0053】

アルコキシル化非イオン系界面活性剤

すべてのアルコキシル化非イオン系界面活性剤がここで好適である。エトキシル化およびプロポキシル化非イオン系界面活性剤が好ましい。

好ましいアルコキシル化界面活性剤は、アルキルフェノール、非イオン系エトキシル化アルコール、非イオン系エトキシル化/プロポキシル化脂肪アルコールの非イオン系縮合物、プロピレングリコールとの非イオン系エトキシレート/プロポキシレート縮合物、およびプロピレンオキシド/エチレンジアミン付加物との

非イオン系エトキシレート縮合生成物の群から選択することができる。

【0054】

非イオン系アルコキシル化アルコール界面活性剤

脂肪族アルコールと1~25モルのアルキレンオキシド、特にエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、の縮合生成物がここで使用するのに好適である。脂肪族アルコールのアルキル鎖は、線状、または分岐した、第1級または第2級でよく、一般的に6~22個の炭素原子を含む。8~20個の炭素原子を含むアルキル基を有するアルコールと、アルコール1モルあたり2~10モルのエチレンオキシドの縮合生成物が特に好ましい。

【0055】

非イオン系ポリヒドロキシ脂肪酸アミド界面活性剤

ここで使用するのに好適なポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、構造式 R^2CONR^1Z を有する物質であり、式中、 R^1 はH、 $C_1 \sim C_4$ 、ヒドロカルビル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、エトキシ、プロポキシ、またはそれらの混合物、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくは C_1 または C_2 アルキル、最も好ましくは C_1 アルキル(すなわちメチル)であり、 R^2 は $C_5 \sim C_{11}$ ヒドロカルビル、好ましくは直鎖状の $C_5 \sim C_{11}$ アルキルまたはアルケニル、より好ましくは直鎖状の $C_9 \sim C_{11}$ アルキルまたはアルケニル、最も好ましくは直鎖状の $C_{11} \sim C_{11}$ アルキルまたはアルケニル、またはそれらの混合物であり、 Z は、少なくとも3個のヒドロキシルが鎖に直接結合したヒドロカルビル直鎖を有するポリヒドロキシヒドロカルビル、またはそれらのアルコキシル化(好ましくはエトキシル化またはプロポキシル化)誘導体である。 Z は、好ましくはアミノ化反応で還元糖から得られ、より好ましくは Z はグリシチルである。

【0056】

非イオン系脂肪酸アミド界面活性剤

好適な脂肪酸アミド界面活性剤は、式 $R^6CON(R^7)_2$ を有する界面活性剤を包含し、式中、 R^6 は炭素数が7~21、好ましくは9~17であるアルキル基であり、各 R^7 は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアル

キル、および $-(C_xH_{4x}O)_x$ 、Hからなる群から選択され、xは1～3の整数である。

【0057】

非イオン系アルキル多糖界面活性剤

ここで使用するのに好適なアルキル多糖は、米国特許第4, 565, 647号、Llenado、1986年1月21日公布、に記載されており、6～30個の炭素原子を含む疎水性基、および1. 3～10個のサッカライド単位を含む多糖、例えばポリグリコシド、の親水性基を有する。

好ましいアルキルポリグリコシドは、下記の式を有する。



式中、R²は、アルキル基が10～18個の炭素原子を含むアルキル、アルキルフェニル、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシアルキルフェニル、およびそれらの混合物からなる群から選択され、nは2または3であり、tは0～10であり、xは1. 3～8である。グリコシルは好ましくはグルコースに由来する。

【0058】

両性(Camphoteric)界面活性剤

ここで使用するのに好適な両性(Camphoteric)界面活性剤は、アミンオキシド界面活性剤とアルキル両性カルボン酸を包含する。

好適なアミンオキシドは、式R³(OR⁴)_xN⁰(R⁵)₂を有する化合物を包含し、式中、R³は、8～26個の炭素原子を含むアルキル、ヒドロキシアルキル、アシルアミドプロピルおよびアルキルフェニル基、またはそれらの混合物から選択され、R⁴は2～3個の炭素原子を含むアルキレンまたはヒドロキシアルキレン基、またはそれらの混合物であり、xは0～5、好ましくは0～3であり、各R⁵は、1～3を含むアルキルまたはヒドロキシアルキル基であるか、または1～3個のエチレンオキシド基を含むポリエチレンオキシド基である。C₁₀～C₁₈アルキルジメチルアミンオキシド、およびC₁₀～C₁₈アシルアミドアルキルジメチルアミンオキシドが好ましい。

アルキル両性ジカルボン酸の好例は、Miranol, Inc., Dayton, NJ.により製造されているMiroanol(商品名) C2M Conc.である。

【0059】

双生イオン系界面活性剤

本発明の洗剤組成物には、双生イオン系界面活性剤も配合することができる。これらの界面活性剤は、第2級および第3級アミンの誘導体、複素環式第2級および第3級アミンの誘導体、または第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたは第3級スルホニウム化合物の誘導体として大まかに説明することができる。ベタインおよびスルタイン界面活性剤が、ここで使用する双生イオン系界面活性剤の代表例である。

好適なベタインは、式 $R (R')_2 N^+ R^2 COO^-$ を有する化合物であり、式中、RはC₆～C₁₈ヒドロカルビル基であり、各R¹は、典型的にはC₁～C₃アルキルであり、R²はC₁～C₆ヒドロカルビル基である。好ましいベタインはC₁₂～C₁₈ジメチルーアンモニオヘキサノエートおよびC₁₀～C₁₈アシルアミドプロパン（またはエタン）ジメチル（またはジエチル）ベタインである。複合体ベタイン界面活性剤もここで使用するのに好適である。

【0060】

陽イオン系界面活性剤

ここで使用するのに好適な陽イオン系界面活性剤は第4級アンモニウム界面活性剤を包含する。好ましくは、第4級アンモニウム界面活性剤はモノC₆～C₁₈、好ましくはC₆～C₁₈N-アルキルまたはアルケニルアンモニウム界面活性剤であり、その際、残りのN位置はメチル、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピル基により置換されている。モノーアルコキシル化された、およびビスーアルコキシル化されたアミン界面活性剤も好ましい。

【0061】

本発明の洗剤組成物またはその成分に使用できる別の好適な群の陽イオン系界面活性剤は陽イオン系エステル界面活性剤である。陽イオン系エステルは、少なくとも1個のエステル（すなわち-COO-）結合および少なくとも1個の陽イオン的に帶電した基を含んでなる、好ましくは水に分散剤し得る、界面活性剤特性を有する化合物である。

コリンエステル界面活性剤を包含する好適な陽イオン系エステル界面活性剤は

、例えば米国特許第4228042号、第4239660号および第4260529号に記載されている。

【0062】

好ましい態様では、エステル結合および陽イオン的に帶電した基は、界面活性剤分子中で、少なくとも3個の原子を含んでなる（すなわち鎖長が3原子の）、好ましくは3～8原子、より好ましくは3～5原子、最も好ましくは3原子を含んでなる鎖からなるスペーサー基により互いに分離されている。スペーサー基の鎖を形成する原子は、炭素、窒素および酸素原子およびそれらの混合物からなる群から選択されるが、ただし、該鎖中のどの窒素または酸素原子も、その鎖中の炭素原子とのみ接続する。そのため、例えば-O-O-（過酸化物）、-N-N-、および-N-O-結合を有するスペーサー基は除外されるが、例えば-CH₂-O-CH₂-および-CH₂-NH-CH₂-結合は含まれる。好ましい態様では、スペーサー基の鎖は、炭素原子のみを含んでなり、最も好ましくは鎖はヒドロカルビル鎖である。

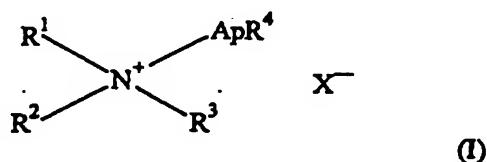
【0063】

陽イオン系モノーアルコキシル化アミン界面活性剤

ここで非常に好ましい材料は、好ましくは下記の一般式Iを有する陽イオン系モノーアルコキシル化アミン界面活性剤である。

【0064】

【化1】



式中、R¹は約6～約18個、好ましくは6～約16個、最も好ましくは約6～約14個の炭素原子を含むアルキルまたはアルケニル部分であり、R²およびR³は、それぞれ独立して、1～約3個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルであり、最も好ましくはR²およびR³の両方がメチルであり、R⁴は、水素（好ましい）、メチルおよびエチルから選択され、X⁻は、電気的な中性を

与えるための陰イオン、例えばクロライド、プロマイド、メチルサルフェート、サルフェート、等であり、Aはアルコキシ基、特にエトキシ、プロポキシまたはブトキシであり、pは0～約30、好ましくは2～約15、最も好ましくは2～約8である。

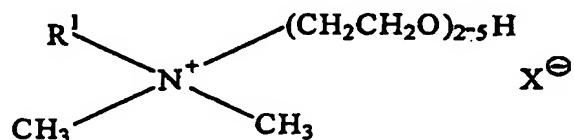
[0065]

好ましくは、式 I における $A_p R^4$ は、 $p = 1$ であり、ヒドロキシアルキル基であり、6個以下の炭素原子を有し、その際、 $-OH$ 基は、3個以下の炭素原子により第4級アンモニウム窒素原子から分離されている。特に好ましい $A_p R^4$ 基は、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH(CH_3)OH$ 、および $-CH(CH_3)CH_2OH$ であり、 $-CH_2CH_2OH$ が特に好ましい。好ましい R^1 基は線状のアルキル基である。8～14個の炭素原子を有する線状の R^1 基が好ましい。

[0066]

ここで使用するのに非常に好ましい別の陽イオン系モノーアルコキシリ化アミン界面活性剤は、下記の式を有する物質である。

[化 2]



式中、R¹ は C_{1,0} ~ C_{1,8} ヒドロカルビルおよびそれらの混合物、特に C_{1,0} ~ C_{1,4} アルキル、好ましくは C_{1,0} および C_{1,2} アルキルであり、X は、電荷のバランスをとるのに好都合の陰イオン、好ましくはクロライドまたはプロマイドである。

[0067]

上記の様に、上記の種類の化合物には、エトキシ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 単位 (EO) が、ブトキシ、イソプロポキシ [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] および [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$] 単位 (i-Pr) または n -プロポキシ単位 (Pr)、または EO および/または Pr および/または i-Pr 単位の混合物で置き換えられ

ている化合物が挙げられる。

【0068】

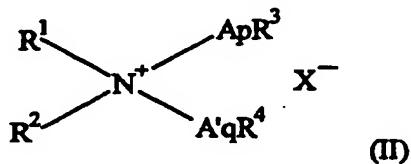
陽イオン系モノーアルコキシル化アミン界面活性剤の量は、好ましくは0.1～2.0重量%、より好ましくは0.2～7重量%、最も好ましくは0.3～3.0重量%である。

〔0069〕

陽イオン系ビスーアルコキシリ化アミン界面活性剤

陽イオン系ビスーアルコキシリ化アミン界面活性剤は、好ましくは下記の一般式IIを有する。

【化 3】

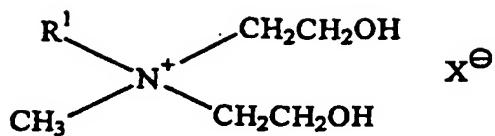


式中、 R^1 は約 8 ~ 約 18 個の炭素原子、好ましくは 10 ~ 約 16 個の炭素原子、最も好ましくは約 10 ~ 約 14 個の炭素原子を含むアルキルまたはアルケニル部分であり、 R^2 は 1 ~ 3 個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルであり、 R^3 および R^4 は、独立して変化することができ、水素（好ましい）、メチルおよびエチルから選択され、 X^- は、電気的な中性を与えるのに十分な陰イオン、例えばクロライド、プロマイド、メチルサルフェート、サルフェート、等である。 A および A' は、独立して変化することができ、それぞれ C_1 ~ C_4 、アルコキシ、特にエトキシ（すなわち $-CH_2CH_2O-$ ）、プロポキシ、ブトキシおよびそれらの混合物から選択され、 p は 1 ~ 約 30、好ましくは 1 ~ 約 4 であり、 q は 1 ~ 約 30、好ましくは 1 ~ 約 4 であり、最も好ましくは p および q の両方が 1 である。

[0070]

ここで使用するのに非常に好ましい陽イオン系ビスーアルコキシリ化アミン界面活性剤は、下記の式を有する物質である。

【化 4】

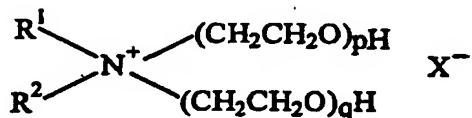


式中、 R^1 は $\text{C}_{1,0} \sim \text{C}_{1,8}$ ヒドロカルビルおよびそれらの混合物であり、好ましくは $\text{C}_{1,0}$ 、 $\text{C}_{1,2}$ 、 $\text{C}_{1,4}$ アルキルおよびそれらの混合物である。 X は、電荷のバランスをとるのに好都合の陰イオン、好ましくはクロライドである。上記の一般的な陽イオン系ビスアルコキシリ化アミン構造に関して、好ましい化合物では R^1 が（ココナツ） $\text{C}_{1,2} \sim \text{C}_{1,4}$ アルキル画分脂肪酸に由来するので、 R^2 はメチルであり、 $\text{A}_p \text{R}^3$ および $\text{A}'_q \text{R}^4$ はそれぞれモノエトキシである。

【0071】

ここで有用な他の陽イオン系ビスアルコキシリ化アミン界面活性剤は、下記の式を有する化合物を包含する。

【化5】



式中、 R^1 は $\text{C}_{1,0} \sim \text{C}_{1,8}$ ヒドロカルビル、好ましくは $\text{C}_{1,0} \sim \text{C}_{1,4}$ アルキルであり、独立して p は 1～約 3 であり、 q は 1～約 3 であり、 R^2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル、好ましくはメチルであり、 X は陰イオン、特にクロライドまたはブロマイドである。

【0072】

上記の種類の他の化合物には、エトキシ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 単位 (EO) が、ブトキシ (Bu)、イソブロボキシ [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$] および [$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{O})$] 単位 (i-Pr) または n -ブロボキシ単位 (Pr)、または EO および/または Pr および/または i-Pr 単位の混合物で置き換えられている化合物が挙げられる。

【0073】

漂白活性剤

本発明の成分および／または洗剤組成物は、好ましくは有機過酸漂白剤前駆物質を含んでなる漂白活性剤を含むのが好ましい。組成物は、少なくとも2種類の過酸漂白剤前駆物質、好ましくはここに規定する少なくとも1種の疎水性過酸漂白剤前駆物質および少なくとも1種の親水性過酸漂白剤前駆物質、を含んでなるのが好ましい。これによって、前駆物質と過酸化水素供給源のその場における反応により、有機過酸が形成される。

あるいは、またはこれに加えて、漂白活性剤は、予め形成された過酸漂白剤を含むこともできる。

【0074】

漂白活性剤は、本発明の成分または組成物の粒子状成分中に存在するのが好ましい。漂白活性剤は、別の混合された粒子として存在するのが好ましい。あるいは、漂白活性剤またはその一部は、ベース洗剤粒子中に存在することができる。

【0075】

好ましくは、少なくとも1種の漂白活性剤、好ましくは過酸漂白剤前駆物質、が、600ミクロン～1400ミクロン、好ましくは700ミクロン～1100ミクロンの重量平均粒子径を有する粒子状成分中に存在する。より好ましくは、すべての活性剤が、規定の重量平均粒子径を有する1種以上の粒子状成分中に存在する。

【0076】

ここでは、漂白活性剤を含んでなる成分の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、さらには少なくとも95%、さらには実質的に100%が、300ミクロン～1700ミクロン、好ましくは425ミクロン～1400ミクロンの粒子径を有するのが好ましい。

【0077】

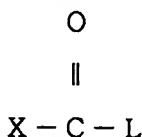
疎水性過酸漂白剤前駆物質は、好ましくはオキシベンゼンスルホネート基を有する化合物、好ましくはここに記載するNOBS、DOBS、LOBSおよび／またはNACA-OBSを含んでなる。

親水性過酸漂白剤前駆物質は、好ましくはここに記載する T A E D を含んでなる。

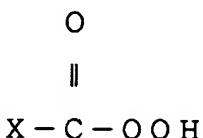
【0078】

過酸漂白剤前駆物質

過酸漂白剤前駆物質は、過加水分解反応で過酸化水素と反応し、過酸を形成する化合物である。一般的に、過酸漂白剤前駆物質は



として表され、Lは離脱基であり、Xは、過加水分解により、形成される過酸の構造が



になる様な、実質的にすべての官能基である。

【0079】

本発明の目的には、疎水性過酸漂白剤前駆物質は、上記の式の、Xが少なくとも6個の炭素原子を含んでなる基である過酸を形成し、親水性過酸漂白剤前駆物質は、上記の式の、Xが1～5個の炭素原子を含んでなる基である過酸漂白剤を形成する。

【0080】

過酸漂白剤前駆化合物は、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1～15重量%、最も好ましくは1.5～10重量%の量で配合する。存在する場合、親水性と疎水性の漂白剤前駆物質の比は、好ましくは10：1～1：10、より好ましくは5：1～1：5、さらには3：1～1：3である。

【0081】

好適な過酸漂白剤前駆物質は、一般的に1個以上のN-またはOアシル基を含み、これらの前駆物質は、広い範囲の群から選択することができる。好適な種類としては、酸無水物、エステル、イミド、ラクタムおよびイミダゾールおよびオ

キシムのアシル化誘導体がある。これらの区分の中で有用材料の例は、英國特許第GB-A-1586789号に記載されている。好適なエステルは、英國特許第GB-A-836988号、第864798号、第1147871号、第2143231号およびヨーロッパ特許第EP-A-0170386号に記載されている。

【0082】

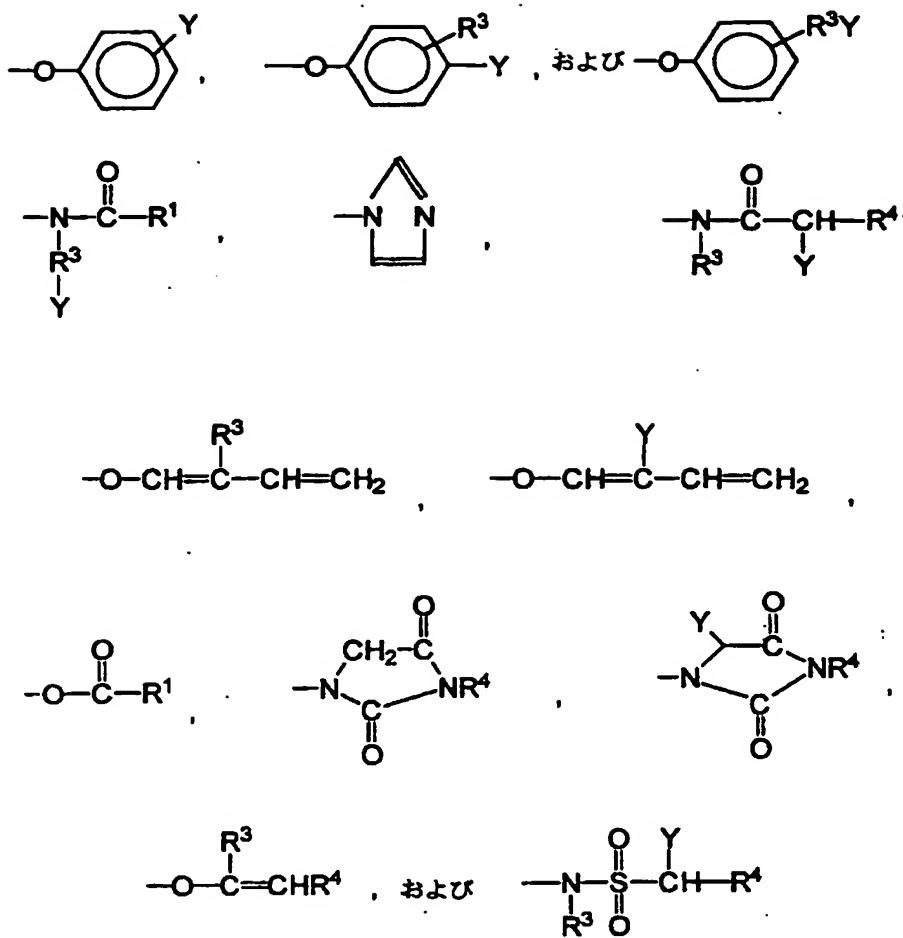
離脱基

離脱基（以下L基）は、最適な時間枠（例えば洗濯サイクル）の中で反応が起こる様に十分な反応性を有する必要がある。しかし、Lの反応性が高過ぎる場合、この活性剤は、漂白組成物に使用するために安定化させるのが困難である。

【0083】

Lは

【化6】



およびそれらの混合物からなる群から選択されるが、ここで R^1 は 1 ~ 14 個の炭素原子を含むアルキル、アリール、またはアルカリール基であり、 R^3 は 1 ~ 8 個の炭素原子を含むアルキル鎖であり、 R^4 は H または R^3 であり、Y は H または可溶性を付与する基である。 R^1 、 R^3 および R^4 のどれも、例えばアルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、ハロゲン、アミン、ニトロシル、アミドおよびアンモニウムまたはアルキルアンモニウム基を包含する、実質的にすべての官能基で置換することができる。

【0084】

好みしい可溶性を付与する基は、 $-SO_3^- M^+$ 、 $-CO_2^- M^+$ 、 $-SO_4^- M^+$ 、 $-N^+(R^3)$ 、 X^- および $O < -N(R^3)$ 、であり、最も好みしく

は $-SO_3^- M^+$ および $-CO_3^- M^+$ であり、 R^3 は1～4個の炭素原子を含むアルキル鎖であり、Mは漂白剤活性剤に可溶性を付与する陽イオンであり、Xは漂白剤活性剤に可溶性を付与する陰イオンである。好ましくはMはアルカリ金属、アンモニウムまたは置換されたアンモニウム陽イオンであり、ナトリウムおよびカリウムが最も好ましく、Xはハロゲン化物、水酸化物、メチルサルフェートまたはアセテート陰イオンである。

【0085】

アルキル過カルボン酸漂白剤前駆物質

アルキル過カルボン酸漂白剤前駆物質は、過加水分解により過カルボン酸を形成する。この種の好ましい前駆物質は、過加水分解により過酢酸を形成する。

イミド型の好ましいアルキル過カルボン酸前駆化合物としては、アルキレン基が1～6個の炭素原子を含むN-, N, N¹, N¹テトラアセチル化アルキレンジアミン、特にアルキレン基が1、2および6個の炭素原子を含む化合物がある。テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)が親水性過酸漂白剤前駆物質として特に好ましい。

【0086】

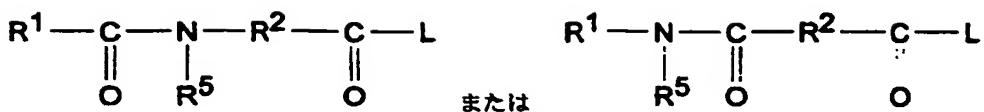
他の好ましいアルキル過カルボン酸前駆物質には、ナトリウム3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホネート、(イソ-NOBS)、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホネート(NOBS)、ナトリウムアセトキシベンゼンスルホネート(ABS)およびペンタアセチルグルコースが挙げられる。

【0087】

アミド置換されたアルキル過酸漂白剤前駆物質

下記の一般式を有する化合物を含む、アミド置換されたアルキル過酸前駆化合物がここで好適である。

【化7】



式中、 R^1 は約1～約14個の炭素原子を有するアリールまたはアルカリール基であり、 R^2 は約1～約14個の炭素原子を含むアルキレン、アリーレン、およびアルカリーレン基であり、 R^5 はHまたは1～10個の炭素原子を含むアルキル、アリール、またはアルカリール基であり、 L は実質的にすべての離脱基でよい。 R^1 は好ましくは約6～12個の炭素原子を含む。 R^2 は好ましくは約4～8個の炭素原子を含む。 R^1 は、分岐、置換、または両方を含む直鎖または分岐鎖状のアルキル置換されたアリールまたはアルキルアリールでよく、合成供給源または例えばタロウ脂肪を含む天然供給源に由来することができる。 R^2 に関しても類似の構造的変形が可能である。 R^2 はアルキル、アリールを包含することができ、該 R^2 は、ハロゲン、窒素、硫黄および他の代表的な置換基または有機化合物を含むこともできる。 R^5 は好ましくはHまたはメチルである。 R^1 および R^5 は合計で18個を超える炭素原子を含むべきではない。この種のアミド置換された漂白活性剤化合物はヨーロッパ特許第E P-A-0170386号に記載されている。 R^1 および R^5 が窒素および炭素原子と共に環構造を形成するのも好ましい。

【0088】

この種の漂白剤前駆物質の好ましい例には、ヨーロッパ特許第E P-A-0170386号に記載されている様な(6-オクタンアミドーカブロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-デカンアミドーカブロイル)オキシベンゼンスルホネート、および非常に好ましい(6-ノナンアミドーカブロイル)オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物から選択された、アミド置換された過酸前駆化合物が挙げられる。

【0089】

過安息香酸前駆物質

過安息香酸前駆物質は、過加水分解により過安息香酸を生じる化合物である。

好適なO-アシル化された過安息香酸前駆化合物には、置換された、および置換されていないベンゾイルオキシベンゼンスルホネート、およびソルビトール、グルコース、およびすべての糖類をベンゾイル化剤でベンゾイル化した生成物、およびN-ベンゾイルスクシンイミド、テトラベンゾイルエチレンジアミンおよびN-ベンゾイル置換された尿素を包含するイミド型の物質が挙げられる。好適なイミダゾール型の過安息香酸前駆物質には、N-ベンゾイルイミダゾールおよびN-ベンゾイルベンズイミダゾールがある。他の有用なN-アシル基含有過安息香酸前駆物質には、N-ベンゾイルピロリドン、ジベンゾイルタウリンおよびベンゾイルピログルタミン酸が挙げられる。

【0090】

陽イオン系過酸前駆物質

陽イオン系過酸前駆化合物は、過加水分解により陽イオン系過酸を生じる。

典型的には、陽イオン系過酸前駆物質は、好適な過酸前駆化合物の過酸部分を、正に帶電した官能基、例えばアンモニウムまたはアルキルアンモニウム基、好ましくはエチルまたはメチルアンモニウム基、で置換することにより形成される。陽イオン系過酸前駆物質は、典型的には固体洗剤組成物中に好適な陰イオン、例えばハロゲン化物イオン、との塩として存在する。

【0091】

その様に陽イオン的に置換すべき過酸前駆化合物は、過安息香酸、またはその置換された誘導体、上記の前駆化合物でよい。あるいは、過酸前駆化合物は、上記の様なアルキル過カルボン酸前駆化合物またはアミド置換されたアルキル過酸前駆物質でもよい。

【0092】

陽イオン系過酸前駆物質は、米国特許第4,904,406号、第4,751,015号、第4,988,451号、第4,397,757号、第5,269,962号、第5,127,852号、第5,093,022号、第5,106,528号、英国特許第1,382,594号、ヨーロッパ特許第475,512号、第458,396号および第284,292号、および日本国特許第87-318,332号に記載されている。

好ましい陽イオン系過酸前駆物質の例は、英國特許出願第9407944.9号および米国特許出願第08/298903号、第08/298650号、第08/298904号および第08/298906号に記載されている。

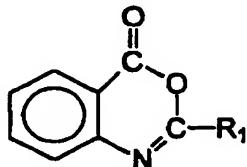
【0093】

好適な陽イオン系過酸前駆物質には、すべてのアンモニウムまたはアルキルアンモニウム置換されたアルキルまたはベンゾイルオキシベンゼンスルホネート、N-アシル化されたカプロラクタム、およびモノベンゾイルテトラアセチルグルコースベンゾイル過酸化物が挙げられる。N-アシル化カプロラクタム群の好ましい陽イオン系過酸前駆物質は、トリアルキルアンモニウムメチレンベンゾイルカプロラクタムおよびトリアルキルアンモニウムメチレンアルキルカプロラクタムを包含する。

【0094】

ベンズオキサジン有機過酸前駆物質

例えばヨーロッパ特許第EP-A-332,294号および第EP-A-482,807号に記載されている様なベンズオキサジン型の前駆物質、特に式【化8】



(式中、R₁はH、アルキル、アルカリール、アリール、またはアリールアルキルである)

を有する物質も好適である。

【0095】

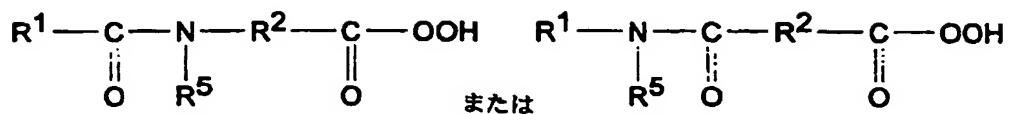
予め形成された有機過酸

本発明の成分および／または洗剤組成物は、有機過酸漂白剤前駆化合物に加えて、またはその代わりに、漂白系成分として、予め形成された有機過酸を、典型的には1～15重量%、より好ましくは1～10重量%の量で含むことができる。

【0096】

有機過酸化合物の好ましい一群は、下記の一般式を有するアミド置換した化合物である。

【化9】



式中、 R^1 は 1 ~ 14 個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルカリール基であり、 R^2 は 1 ~ 14 個の炭素原子を含むアルキレン、アリーレン、およびアルカリーレン基であり、 R^5 は H または 1 ~ 10 個の炭素原子を含むアルキル、アリール、またはアルカリール基である。この種のアミド置換された有機過酸化合物はヨーロッパ特許第 E P - A - 0 1 7 0 3 8 6 号に記載されている。

【0097】

他の有機過酸には、ジアシルおよびテトラアシル過酸化物、特にジペルオキシドデカンジオン酸、ジペルオキシテトラデカンジオン酸、ジペルオキシヘキサデカンジオン酸が挙げられる。モノーおよびジ過アゼライン酸、モノーおよびジ過ブラシル酸および N-フタロイルアミノペルオキシカブロン酸もここで好適である。

【0098】

過酸化物供給源

無機過水和物塩は過酸化物の好ましい供給源である。好ましくは、これらの塩は組成物または成分の 0.01 ~ 50 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 30 重量% の量で存在する。

無機過水和物塩の例には、過ホウ酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩、過硫酸塩および過ケイ酸塩が挙げられる。無機過水和物塩は通常アルカリ金属塩である。無機過水和物塩は、結晶性固体として、それ以上保護せずに配合することができる。しかし、ある種の過水和物塩に関しては、その様な顆粒状組成物の好ましい実施態様は、顆粒状製品中の過水和物塩により優れた貯蔵安定性を与える、材料の被覆形態を使用する。好適な被覆は、無機塩、例えばアルカリ金属のケイ酸塩、炭

酸塩またはホウ酸塩またはそれらの混合物、または有機材料、例えばワックス、オイル、または脂肪セッケン、を含んでなる。

【0099】

過ホウ酸ナトリウムは好ましい過水和物塩であり、公称式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ の一水和物または四水和物 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の形態でよい。

【0100】

アルカリ金属過炭酸塩、特に過炭酸ナトリウム、はここで好ましい過水和物である。過炭酸ナトリウムは、式 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ を有する付加化合物であり、結晶性固体として市販されている。

ペルオキシモノ過硫酸ナトリウムは、本洗剤組成物に使用する別の無機過水和物塩である。

【0101】

染料

本組成物の好ましい成分は、染料および染色した粒子またはスペックルであるが、これらの物質は漂白剤に敏感であることがある。ここで使用する染液は、染料または染料の水溶液でよい。染液は、洗剤粒子を適切に染色する量で、好ましくは上記の様に染色した粒子の2重量%まで、より好ましくは0.5重量%までの量で染料を含んでなる水溶液であるのが好ましい。染料は、非水性キャリヤー材料、例えば非イオン系界面活性剤を包含する非水性液体材料、と混合することもできる。所望により、染液は、やはり非水性液体でよい他の成分、例えば有機結合剤材料、も含んでなる。

【0102】

染料は、好適なすべての染料でよい。好適な染料の具体例には、E104-食品イエロー-13 (キノリンイエロー)、E110-食品イエロー-3 (サンセットイエロー-FCF)、E131-食品ブルー-5 (パテントブルー-V)、Ultra Marineブルー (商品名)、E133-食品ブルー-2 (ブリリアントブルー-FCF)、E140-ナチュラルグリーン-3 (クロロフィルおよびクロロフィリン)、E141およびピグメントグリーン-7 (塩素化Cuフタロシアニン) が挙げられる。好ましい染料は、Monastral Blue BVペースト (商品名) および/またはPigmaso

1 Green (商品名) でよい。

染色した洗剤粒子または泡沸成分は、好ましくは10重量%まで、より好ましくは2重量%まで、さらには1重量%までの染色粒子を含んでなる。

【0103】

香料

本発明の成分または組成物の別の好ましい原料は、香料または香料組成物である。ここではすべての香料組成物を使用することができる。香料はカプセル収容することもできる。好ましい香料は、低分子量の、例えば分子量が150～450または好ましくは350の揮発性成分を含む少なくとも1成分を含む。好ましくは、香料成分は酸素含有官能基を含んでなる。好ましい官能基はアルデヒド、ケトン、アルコールまたはエーテル官能基またはそれらの混合物である。

【0104】

重金属イオン封鎖剤

本発明の成分および/または洗剤組成物は、所望により使用する成分として重金属イオン封鎖剤またはキーラントまたはキレート化剤を含むのが好ましい。重金属イオン封鎖剤とは、重金属イオンを隔離（キレート化）する成分を意味する。これらの成分はカルシウムおよびマグネシウムをキレート化する能力を有していてもよいが、好ましくは重金属イオン、例えば鉄、マンガンおよび銅、を結合する選択性を有する。

【0105】

重金属イオン封鎖剤は一般的に組成物または成分の0.005～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.25～7.5重量%、最も好ましくは0.3～2重量%の量で存在する。ここで使用するのに好適な重金属イオン封鎖剤には、有機ホスホネート、例えばアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホネート）、アルカリ金属エタン1-ヒドロキシジホスホネート、および二トリロトリメチレンホスホネートが挙げられる。上記の物質の中で好ましいのは、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホネート）、エチレンジアミントリ（メチレンホスホネート）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）およびヒドロキシエチレン1,1ジホスホネート、1,1ヒドロキシ

エタンジホスホン酸および1, 1ヒドロキシエタンジメチレンホスホン酸である。

。

【0106】

ここで使用するのに好適な他の重金属イオン封鎖剤には、ニトリロトリ酢酸およびポリアミノカルボン酸、例えばエチレンジアミノテトラ酢酸、エチレンジアミンジコハク酸、エチレンジアミンジグルタル酸、2-ヒドロキシプロピレンジアミンジコハク酸またはそれらのいずれかの塩が挙げられる。ここで使用するのに好適な他の重金属イオン封鎖剤は、イミノジ酢酸誘導体、例えばヨーロッパ特許第EP-A-317, 542号および第EP-A-399, 133号に記載されている様な2-ヒドロキシエチルジ酢酸またはグリセリルイミノジ酢酸である。ヨーロッパ特許第EP-A-516, 102号に記載されているイミノジ酢酸-N-2-ヒドロキシプロピルスルホン酸およびアスパラギン酸N-カルボキシメチルN-2-ヒドロキシプロピル-3-スルホン酸金属イオン封鎖剤もここで好適である。ヨーロッパ特許第EP-A-509, 382号に記載されている β -アラニン-N, N'-ジ酢酸、アスパラギン酸-N, N'-ジ酢酸、アスパラギン酸-N-モノ酢酸およびイミノジコハク酸金属イオン封鎖剤も好適である。

【0107】

ヨーロッパ特許第EP-A-476, 257号は好適なアミノ系金属イオン封鎖剤を記載している。ヨーロッパ特許第EP-A-510, 331号は、コラーゲン、ケラチンまたはカゼインに由来する好適な金属イオン封鎖剤を記載している。ヨーロッパ特許第EP-A-528, 859号は好適なアルキルイミノジ酢酸金属イオン封鎖剤を記載している。ジピコリン酸および2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸も好適である。グリシンアミド-N, N'-ジコハク酸(GADS)、エチレンジアミン-N-N'-ジグルタル酸(EDDG)および2-ヒドロキシプロピレンジアミン-N-N'-ジコハク酸(HPDGS)も好適である。

【0108】

ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸(EDDS)、1, 1ヒドロキシエタンジホスホン酸またはそれらのアルカリ金

属、アルカリ土類金属、アンモニウム、またはその置換アンモニウム塩、またはそれらの混合物が特に好ましい。

特に、アミノまたはアミン基をを含んでなるキレート化剤は、漂白剤に対して敏感であることがあり、本発明の組成物に有用である。

【0109】

酵素

本発明の成分または組成物に有用な別の非常に好ましい成分は、1種以上の追加酵素である。

好ましい追加酵素材料には、従来から洗剤組成物に配合されている、市販されているリバーゼ、クチナーゼ、アミラーゼ、中性およびアルカリ性プロテアーゼ、セルラーゼ、エンドラーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼおよびペルオキシダーゼが挙げられる。好適な酵素は米国特許第3, 519, 570号および第3, 533, 139号に記載されている。

【0110】

好ましい市販のプロテアーゼ酵素には、Novo Industries A/S (デンマーク)からAlcalase、Savinase、Primase、Durazym、およびEsperaseの商品名で、Gist BrocadesからMaxatase、MaxacalおよびMaxapemの商品名で、Genencor Internationalから、およびSolvay EnzymesからOpticleanおよびOptimaseの商品名で市販されている酵素が挙げられる。プロテアーゼ酵素は、本発明の組成物に、組成物の0. 0001～4重量%活性酵素の量で配合することができる。

【0111】

好ましいアミラーゼは、例えば英國特許第1, 269, 839号(Novo)により詳細に記載されている、*B licheniformis*の特殊な菌株から得られる α -アミラーゼを包含する。好ましい市販のアミラーゼには、例えばGist BrocadesからRapidaseの商品名で販売されているアミラーゼ、およびNovo Industries A/SからTermamyl、DuramylおよびBANの商品名で販売されているアミラーゼが挙げられる。非常に好ましいアミラーゼ酵素は、PCT/US9703635号、および国際特許第WO95/26397号および第WO96/23873号に記載されている酵素でよい。アミラーゼ酵素は、本発明の組成物中に、組成物の0. 0001

～2重量%活性酵素の量で配合することができる。

【0112】

脂肪分解酵素は、0.0001～2重量%、好ましくは0.001～1重量%、好ましくは最も好ましくは0.001～0.5重量%活性脂肪分解酵素の量で存在することができる。リバーゼは、菌類または細菌に由来し、Humicola sp.、Thermomyces sp.またはPseudomonas pseudoalcaligenesまたはPseudomonas fluorescensを包含するPseudomonas sp.のリバーゼ生産菌株から得られる。これらの菌株の化学的または遺伝子的に変性した突然変異体から得られるリバーゼもここで有用である。好ましいリバーゼは、譲渡されたヨーロッパ特許第EP-B-0218272号に記載されているPseudomonas pseudoalcaligenesから得られる。

別の好ましいリバーゼは、ヨーロッパ特許出願第EP-A-0258068号に記載されている様にHumicola lanuginosaから得た遺伝子をクローニングし、この遺伝子を宿主としてAspergillus oryza中で発現させることにより得られ、Novo Industries A/S, Bagsvaerd、デンマークからLipolaseの商品名で市販されている。このリバーゼは米国特許第4,810,414号、Huge-Jensen et al.、1989年3月7日公布、に開示されている。

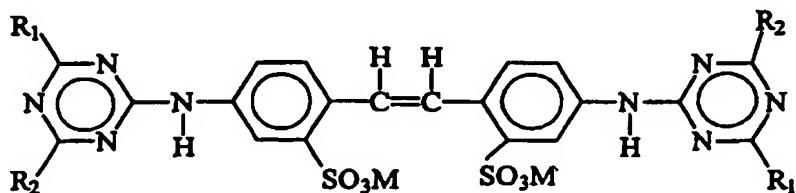
【0113】

光学ブライトナー

本発明の成分または組成物は、上記の様に、好ましくは約0.005～5重量%の、ある種の親水性光学ブライトナーも含む。

本発明で有用な親水性光学ブライトナーは、下記の構造式を有する物質を包含する。

【化10】



式中、 R_1 はアニリノ、 $N-2$ -ビス-ヒドロキシエチルおよび $NH-2$ -ヒドロキシエチルから選択され、 R_2 は $N-2$ -ビス-ヒドロキシエチル、 $N-2$ -ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ、モルフィリノ、クロロおよびアミノから選択され、Mは塩形成陽イオン、例えばナトリウムまたはカリウム、である。

【0114】

上記の式中、 R_1 がアニリノであり、 R_2 が $N-2$ -ビス-ヒドロキシエチルであり、Mが陽イオン、例えばナトリウム、である場合、そのブライトナーは、4, 4'-ビス [(4-アニリノ-6-($N-2$ -ビス-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン-2-イル) アミノ] -2, 2'-スチルベンジスルホン酸およびニナトリウム塩である。この特別なブライトナーは、Ciba-Geigy CorporationからTinopal-UNPA-GXの商品名で市販されている。Tinopal-CBS-XおよびTinopal-UNPA-GXは、本発明の洗剤組成物に有用な、好ましい親水性光学ブライトナーである。

【0115】

上記の式中、 R_1 がアニリノであり、 R_2 が $N-2$ -ヒドロキシエチル-N-2-メチルアミノであり、Mが陽イオン、例えばナトリウム、である場合、そのブライトナーは、4, 4'-ビス [(4-アニリノ-6-($N-2$ -ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ)-s-トリアジン-2-イル) アミノ] -2, 2'-スチルベンジスルホン酸のニナトリウム塩である。この特別なブライトナーは、Ciba-Geigy CorporationからTinopal 5BM-GXの商品名で市販されている。

【0116】

上記の式中、 R_1 がアニリノであり、 R_2 がモルフィリノであり、Mが陽イオン、例えばナトリウム、である場合、そのブライトナーは、4, 4'-ビス [(4-アニリノ-6-モルフィリノ-s-トリアジン-2-イル) アミノ] -2, 2'-スチルベンジスルホン酸、ナトリウム塩である。この特別なブライトナーは、Ciba-Geigy CorporationからTinopal DMS-XおよびTinopal AMS-GXの商品名で市販されている。

【0117】

光漂白剤

光漂白剤は、本発明の組成物または成分に好ましい原料である。ここで使用するのに好ましい光漂白剤は、ポルフィンまたはポルフィリン構造を有する化合物を含んでなる。ポルフィンおよびポルフィリンは、文献中では同義語として使用されているが、通常、ポルフィンは、置換基をまったく含まない最も簡単なポルフィリンを意味し、ポルフィリンはポルフィンの亜種である。本願で言うポルフィンはポルフィリンを包含するものとする。ポルフィン構造は好ましくは金属元素または陽イオン、好ましくはCa、Mg、P、Ti、Cr、Zr、In、SnまたはHf、より好ましくはGe、SiまたはGa、より好ましくはAl、最も好ましくはZn、を含んでなる。

【0118】

光漂白化合物または成分は、アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、t-ブチル基、および芳香族環系、ピリジル、ピリジル-N-オキシド、フェニル、ナフチルおよびアントラシル部分、から選択された置換基で置換されているのが好ましい場合がある。

【0119】

光漂白化合物または成分は、置換基として溶解性付与基を有することができる。あるいは、これに加えて、光漂白剤は光漂白化合物を可溶化することができる重合体状成分、例えばPVP、PVNP、PVIまたはそれらの共重合体またはそれらの混合物、を含んでなることができる。

【0120】

非常に好ましい光漂白化合物は、フタロシアニン構造を有する化合物であり、好ましくは上記の金属元素または陽イオンを有する。金属フタロシアニンおよびそれらの誘導体は、図1および/または図2に示す構造を有するが、その際、フタロシアニン構造の原子位置は通常通りに番号付けしてある。フタロシアニンは、例えば1~4、6、8~11、13、15~18、20、22~25、27原子位置の一つ以上で置換されているフタロシアニン構造に置き換えることができる。

【0121】

水溶性ビルダー化合物

本発明の成分または組成物は、典型的には洗剤組成物中に1～80重量%、好ましくは10～60重量%、最も好ましくは15～40重量%の量で存在する水溶性のビルダー化合物を含むのが好ましい。

【0122】

本発明の洗剤組成物は、規定のゼオライトビルダーに加えて、リン酸塩含有ビルダー材料を含んでなることができる。存在する場合、リン酸塩は一般的に組成物の0.5～60重量%、より好ましくは5～50重量%、より好ましくは8～40重量%の量で存在する。リン酸塩含有ビルダー材料は、好ましくはピロリン酸四ナトリウムまたは、さらに好ましくは無水トリポリリン酸ナトリウムを含んでなる。

【0123】

好適な水溶性ビルダー化合物には、水溶性の単量体状ポリカルボン酸塩、またはそれらの酸形態、単独重合体状または共重合体状のポリカルボン酸またはそれらの塩（その際、ポリカルボン酸は、2個以下の炭素原子により互いに分離された少なくとも2個のカルボキシル基を含んでなる）、ホウ酸塩、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0124】

カルボン酸塩またはポリカルボン酸塩ビルダーの形態は、単量体状でもオリゴマー状でもよいが、コストおよび性能の理由から単量体状ポリカルボン酸塩が一般的には好ましい。1個のカルボキシ基を含む好適なカルボン酸塩には、乳酸、グリコール酸およびそれらのエーテル誘導体の水溶性塩が挙げられる。2個のカルボキシ基を含むポリカルボン酸塩には、コハク酸、マロン酸、（エチレンジオキシ）ジ酢酸、マレイン酸、ジグリコール酸、酒石酸、タルトロン酸およびマル酸の水溶性塩、ならびにエーテルカルボン酸塩およびスルフィニルカルボン酸塩が挙げられる。3個のカルボキシ基を含むポリカルボン酸塩またはそれらの酸には、特に水溶性のクエン酸塩、アコニット酸塩およびシトラコン酸塩、ならびにコハク酸塩誘導体、例えば英国特許第1,379,241号に記載されているカルボキシメチルオキシコハク酸塩、英国特許第1,389,732号に記載されているラクトキシコハク酸塩、およびオランダ国出願7205873号に記載

【0129】

有機重合体状化合物

有機重合体状化合物は、ここで好ましい追加材料であり、好ましくはすべての粒子状成分の成分として存在し、粒子状成分を一つに結合する様に作用することができる。有機重合体状化合物とは、洗剤組成物における分散剤および再付着防止剤および汚れ分散剤として一般的に使用される、実質的にすべての重合体状有機化合物を意味し、ここでクレー凝集剤として説明される高分子量有機重合体状化合物のすべてを包含し、本発明の第4級化エトキシル化（ポリ）アミン粘土汚れ除去／再付着防止剤を包含する。

【0130】

有機重合体状化合物は本発明の洗剤組成物中に、典型的には組成物または成分の0.01～30重量%、好ましくは0.1～15重量%、最も好ましくは0.5～10重量%の量で配合する。

【0131】

有機重合体化合物の例は、ポリカルボン酸が、2個以下の炭素原子により互いに分離された少なくとも2個のカルボキシル基を含んでなる、水溶性有機単独重合体状または共重合体状ポリカルボン酸またはそれらの塩を包含する。後者の種類の重合体は、英國特許第G B - A - 1, 596, 756号に記載されている。その様な塩の例は、MW t 2000～5000のポリアクリレートおよびそれらの無水マレイン酸との共重合体であり、その様な共重合体は分子量が20,000～100,000、特に40,000～80,000である。

【0132】

ヨーロッパ特許第E P - A - 305282号、第E P - A - 305283号、および第E P - A - 351629号に記載されている様なアスパラギン酸に由来する化合物を包含するポリアミノ化合物がここで有用である。

【0133】

マレイン酸、アクリル酸、ポリアスパラギン酸およびビニルアルコールから選択されたモノマー単位を含むターポリマー、特に平均分子量5,000～10,000のターポリマーもここで好適である。

【0134】

本発明の洗剤組成物に配合するのに好適な他の有機重合体状化合物にはセルロース誘導体、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロース、が挙げられる。

【0135】

他の有用な有機重合体状化合物は、ポリエチレングリコール、特に分子量が1000～10000、特に2000～8000、最も好ましくは約4000のポリエチレングリコールである。

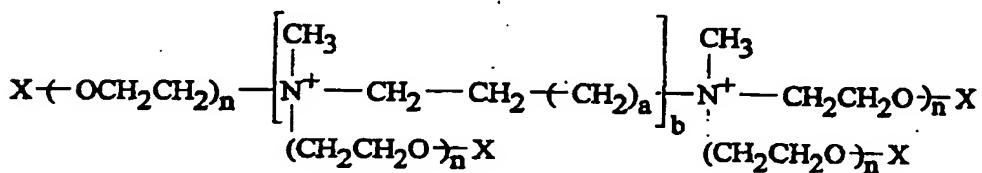
【0136】

ここで非常に好ましい重合体状成分は、米国特許第4,968,451号、Seibel et al. および米国特許第5,415,807号、Gosselink et al. による、および特に米国特許出願第60/051517号による綿および非綿汚れ遊離重合体である。

【0137】

ここで使用するのに好ましい、粘土分散剤／再付着防止剤である別の有機化合物は、下記の式を有するエトキシル化陽イオン系モノアミンおよびジアミンである。

【化11】



式中、Xは、H、C₁～C₄アルキルまたはヒドロキシアルキルエステルまたはエーテル基、およびそれらの混合物からなる群から選択された非イオン系基であり、aは0～20、好ましくは0～4であり（例えばエチレン、プロピレン、ヘキサメチレン）、bは1または0であり、陽イオン系モノアミン（b=0）に関しては、nは少なくとも16であり、典型的には20～35であり、陽イオン系

ジアミン ($b = 1$) に関しては、 n は少なくとも 12 であり、典型的には約 12 ~ 約 42 である。

【0138】

ここで使用する他の分散剤／再付着防止剤は、ヨーロッパ特許第 E P - B - 0 1 1 9 6 5 号および米国特許第 4, 659, 802 号および米国特許第 4, 664, 848 号に記載されている。

【0139】

崩壊剤

崩壊剤、例えば酸およびアルカリ成分を所望により使用する結合剤と共に含んでなる泡沸粒子、を本発明の洗剤組成物に配合することができる。重合体状崩壊剤、例えば吸収性で膨潤し得る重合体状材料から形成される崩壊剤、も配合できる。好適な材料は、例えば国際特許第 WO 98/40463 号 (Henkel) および第 WO 98/40462 号 (Rettenmaier) に記載されている。

【0140】

発泡抑制系

本発明の成分および洗剤組成物は、機械洗浄組成物用に処方する場合、組成物または成分の 0.01 ~ 1.5 重量%、好ましくは 0.02 ~ 1.0 重量%、最も好ましくは 0.05 ~ 3 重量% の量で存在する発泡抑制系を含んでなることができる。ここで使用するのに好適な発泡抑制系は、例えばシリコーン消泡化合物および 2-アルキルアルカノール消泡化合物を包含する、実質的にすべての公知の消泡化合物を含んでなることができる。

【0141】

消泡化合物とは、ここでは洗剤組成物の溶液により、特にその溶液を攪拌した時に生じる発泡または泡立ちを抑制する様に作用するすべての化合物または化合物の混合物を意味する。ここで使用するのに特に好ましい消泡化合物は、ここでシリコーン成分を包含するすべての消泡化合物として定義されるシリコーン消泡化合物である。その様なシリコーン消泡化合物は、典型的にはシリカ成分も含む。本発明で、およびこの業界全体で一般的に使用する用語「シリコーン」は、様々な種類のシロキサン単位およびヒドロカルビル基を含む、分子量が比較的高い

様々な重合体を包含する。好ましいシリコーン消泡化合物はシロキサン、特にトリメチルシリル末端ブロック単位を有するポリジメチルシロキサンである。

【0142】

他の好適な消泡化合物は、モノカルボキシル脂肪酸とそれらの溶解性塩を包含する。これらの材料は米国特許第2, 954, 347号、1960年9月27日にWayne St. Johnに公布、に記載されている。発泡抑制剤として使用されるモノカルボキシル脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には10~24個の炭素原子、好ましくは12~18個の炭素原子を含むヒドロカルビル鎖を有する。好適な塩にはアルカリ金属塩、例えばナトリウム、カリウム、およびリチウム塩、およびアンモニウムおよびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。

【0143】

他の好適な消泡化合物には、例えば高分子量脂肪エステル（例えば脂肪酸トリグリセリド）、1価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族C₁₈~C₄₀ケトン（例えばステアロン）、N-アルキル化アミノトリアジン、例えば塩化シアヌルと2または3モルの、1~24個の炭素原子を含む第1級または第2級アミンの反応生成物として形成されるトリ-~ヘキサ-アルキルメラミンまたはジ-~テトラ-アルキルジアミンクロロトリアジン、プロピレンオキシド、ビスステアリン酸アミドおよびモノステアリルニアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム、リチウム）リン酸塩およびリン酸エステルが挙げられる。

【0144】

好ましい発泡抑制系は、(a) 消泡化合物、好ましくはシリコーン消泡化合物、最も好ましくは

(i) シリコーン消泡化合物の50~99重量%、好ましくは75~95重量%の量のポリジメチルシロキサン、および

(ii) シリコーン/シリカ消泡化合物の1~50重量%、好ましくは5~25重量%の量のシリカ

の組合せを含んでなるシリコーン消泡化合物（該シリカ/シリコーン消泡化合物は5~50重量%、好ましくは10~40重量%の量で配合される）、

(b) 0.5~10重量%、好ましくは1~10重量%の量の分散剤化合物、最

も好ましくはポリオキシアルキレン含有量が72～78%であり、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの比が1:0.9～1:1.1であるシリコーングリコールrake共重合体（この種の特に好ましいシリコーングリコールrake共重合体はDOW Corning からDC0544の商品名で市販されている）、

(c) 5～80重量%、好ましくは10～70重量%の量の、不活性キャリヤー流体化合物（最も好ましくはエトキシル化度が5～50、好ましくは8～15であるC₁～C₁₈エトキシル化アルコールを含んでなる）
を含んでなる。

【0145】

非常に好ましい粒子状発泡抑制系は、ヨーロッパ特許第E P-A-0210731号に記載されており、シリコーン消泡化合物および融点が50℃～80℃の有機キャリヤー材料を含んでなり、有機キャリヤー材料がグリセロールのモノエステルおよび12～20個の炭素原子を含む炭素鎖を有する脂肪酸を含んでなる。ヨーロッパ特許第E P-A-0210721号は別の好ましい粒子状発泡抑制系を開示しているが、そこでは有機キャリヤー材料が、炭素数12～20の炭素鎖を有する脂肪酸またはアルコール、またはそれらの混合物であり、融点が45℃～80℃である。

他の非常に好ましい発泡抑制系は、ポリジメチルシロキサンまたはシリコーンの混合物、例えばポリジメチルシロキサン、アルミノケイ酸塩およびポリカルボン酸重合体、例えばlaicおよびアクリル酸の共重合体、を含んでなる。

【0146】

重合体状染料移動防止剤

本成分および／または組成物は、0.01～10重量%、好ましくは0.05～0.5重量%の重合体状染料移動防止剤も含むことができる。

重合体状染料移動防止剤は、好ましくはポリアミンN-オキシド重合体、N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールの共重合体、ポリビニルピロリドン重合体またはそれらの組合せから選択するが、その際、これらの重合体は架橋された重合体でもよい。

【0147】

重合体状汚れ遊離剤

本成分または組成物には、所望により重合体状汚れ遊離剤（以下「SRA」と呼ぶ）を使用することができる。使用する場合、SRAは、一般的に0.01～10.0重量%、典型的には0.1～5重量%、好ましくは0.2～3.0重量%を占める。

【0148】

好ましいSRAは、典型的には、ポリエステルやナイロンの様な疎水性纖維の表面に親水性を付与するための親水性部分、および疎水性纖維上に付着し、洗浄および濯ぎサイクルを通じてそこに付着し、親水性部分のためのアンカーとして機能する疎水性部分を一般的に有する。これによって、SRAで処理した後に生じた汚れは、後の洗濯工程でより容易に洗浄される。

【0149】

好ましいSRAは、典型的には少なくとも一つのエステル交換反応／オリゴマー化が関与する製法（金属触媒、例えばチタン(IV)アルコキシド、を使用することが多い）により製造されたオリゴマー状テレフタル酸エステルを包含する。その様なエステルは、1、2、3、4またはそれ以上の位置を通してエステル構造中に取り入れることができる追加のモノマーを使用し、無論、密に架橋した全体構造を形成せずに、製造することができる。

【0150】

好適なSRAは、例えば米国特許第4,968,451号、1990年11月6日、J.J. Scheibel およびE.P. Gosselinkに公布、に記載されている様な、テレフタロイルおよびオキシアルキレンオキシ反復単位のオリゴマー状エステル骨格、およびその骨格に共有的に付加した、アリルに由来するスルホン化末端部分を含んでなる、実質的に線状のエステルオリゴマーのスルホン化生成物を包含する。その様なエステルオリゴマーは、(a) アリルアルコールをエトキシル化し、(b) (a) の生成物をテレフタル酸ジメチル（「DMT」）および1,2-プロピレングリコール（「PG」）と2段階エステル交換反応／オリゴマー化工程で反応させ、(c) (b) の生成物を水中でメタ重亜硫酸ナトリウムと反応させることにより、製造することができる。他のSRAは、米国特許第4,711

、730号、1987年12月8日、Gosselink et al.、の非イオン系末端キャップした1, 2-プロピレン／ポリオキシエチレンテレフタレートポリエステル、例えばポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、DMT、PGおよびポリ(エチレングリコール)(「PEG」)のエステル交換反応／オリゴマー化により製造された材料を包含する。SRAの他の例には、米国特許第4, 721, 580号、1988年1月26日、Gosselink、の部分的および完全に陰イオン系の末端キャップしたオリゴマー状エステル、例えばエチレングリコール(「EG」)、PG、DMTおよびNa-3, 6-ジオキサー-8-ヒドロキシオクタンスルホネートから得られるオリゴマー、米国特許第4, 702, 857号、1987年10月27日、Gosselink、の非イオン系キャップしたブロックポリエステルオリゴマー状化合物、例えばDMT、メチル(Me)キャップしたPEGおよびEGおよび／またはPG、またはDMT、EGおよび／またはPG、MeキャップしたPEGとNa-ジメチル-5-スルホイソフタル酸塩の組合せから製造された材料、および米国特許第4, 877, 896号、1989年10月31日、Maldonado、Gosselink et al.、の陰イオン系、特にスルホアロイル末端キャップしたテレフタル酸エステル、があり、後者は、洗濯製品および布地調整製品の両方に有用なSRAの典型的な材料であり、例としてはm-スルホ安息香酸-ナトリウム塩、PGおよびDMTから製造されたエステル組成物であるが、所望により、ただし好ましくは、添加したPEG、例えばPEG3400、をさらに含んでなる。

【0151】

SRAには、エチレンテレフタレートまたはプロピレンテレフタレートとポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドテレフタレートの簡単な共重合体状ブロック(米国特許第3, 959, 230号、Hays、1976年5月25日、および米国特許第3, 893, 929号、Basadur、1975年7月8日、参照)、セルロース系誘導体、例えばDowからMETHOCELとして市販のヒドロキシエーテルセルロース系重合体、C₁～C₄アルキルセルロースおよびC₄ヒドロキシアルキルセルロース(米国特許第4, 000, 093号、1976年12月28日、Nicol, et al.参照)、およびアンヒドログルコース単位あたりの平均置

換(メチル)度が約1.6~約2.3であり、2%水溶液として20℃で測定した溶液粘度が約80~約120センチポアズであるメチルセルロースエーテルも挙げられる。その様な材料は、信越化学工業株式会社により製造されているメチルセルロースエーテルの商品名であるMETOLOSE SM100およびMETOLOSE SM200として入手できる。

【0152】

別の群のSRAは、(I)ジイソシアネートカップリング剤を使用して重合体状エステル構造を結合する非イオン系テレフタレート(米国特許第4,201,824号、Violand et al.および米国特許第4,240,918号、Lagasse et al.参照)、および(II)無水トリメリト酸を既知のSRAに付加し、末端水酸基をトリメリト酸エステルに転化して製造した、カルボン酸エステル末端基を含むSRAを包含する。適切な触媒を選択することにより、無水トリメリト酸は、酸無水物結合を開くのではなく、無水トリメリト酸の孤立したカルボン酸のエステルを通して重合体の末端に結合を形成する。エステル化し得るヒドロキシル末端基を有している限り、非イオン系または陰イオン系SRAのどちらでも、出発物質として使用できる。米国特許第4,525,524号、Tung et al.参照。他の種類は、(III)様々なウレタン結合を有する陰イオン系テレフタレートを基剤とするSRA(米国特許第4,201,824号、Violand et al.参照)を包含する。

【0153】

他の所望により使用する成分

本発明の組成物に配合するのに好適な、他の所望により使用する成分は着色剤および充填材塩を包含し、硫酸ナトリウムが好ましい充填材塩である。

非常に好ましい組成物は約2~約10重量%の有機酸、好ましくはクエン酸、を含む。また、好ましくは炭酸塩と組み合わせて、少量(例えば、約20重量%未満)の中和剤、緩衝剤、相調整剤、ヒドロトロピー剤、酵素安定剤、ポリ酸、発泡調整剤、乳化剤、酸化防止剤、殺菌剤および染料、例えば米国特許第4,285,841号、Barrat et al.、1981年8月25日公布(ここに参考として含める)に記載されている材料、が存在し得る。

【0154】

塩素系漂白剤

洗剤組成物は、追加成分として、塩素系漂白剤を包含することができる。しかし、本発明の好ましい洗剤組成物は固体であるので、ほとんどの液体塩素系漂白はこれらの洗剤組成物には不適であり、顆粒状または粉末状の塩素系漂白剤だけが好適である。

あるいは、洗剤組成物は、塩素系漂白剤との相容性を有し、使用者が洗濯の開始時または最中に塩素系漂白剤を洗剤組成物に加えられる様に処方することもできる。塩素系漂白剤は、水溶液中で次亜塩素酸塩が形成される様な材料である。次亜塩素酸塩イオンは、式OCTにより化学的に表される。

【0155】

水溶液中で次亜塩素酸塩を形成する漂白剤には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の次亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩付加生成物、クロラミン、クロリミン、クロラミド、およびクロリミドが挙げられる。この種の化合物の具体例には、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸一塩基カルシウム、次亜塩素酸二塩基マグネシウム、塩素化リン酸三ナトリウム十二水和物、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム二水和物、トリクロロシアヌル酸、1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントイン、N-クロロスルファミド、Chloramine T, Dichloramine T, chloramine BおよびDichloramine Bが挙げられる。本発明の組成物に好ましい漂白剤は、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、またはそれらの混合物である。好ましい塩素系漂白剤はTriclosan (商品名) である。

【0156】

上記の次亜塩素酸塩を形成する漂白剤のほとんどは、固体または濃縮された形態で入手でき、本発明の組成物を製造する際に水に溶解する。上記の材料の中には、水溶液として市販されているものもある。

【0157】

洗濯方法

機械による洗濯方法は、典型的には、洗濯機中で、有効量の本発明の機械洗濯

洗剤組成物を溶解させた、または供給した洗浄水溶液で、汚れた洗濯物を処理することを含んでなる。有効量の洗剤組成物とは、通常の機械洗濯方法で一般的に使用する代表的な製品使用量および洗濯溶液体積である、体積5～65リットルの洗浄溶液に溶解または分散させた10g～300gの製品を意味する。好ましい洗濯機は、いわゆる低充填洗濯機でよい。

【0158】

好ましい使用態様では、組成物を、硬質表面洗浄または手作業洗濯に好適である様に処方する。別の好ましい使用態様では、洗剤組成物は、汚れた、染みの付いた布地を前処理または浸漬するのに使用する前処理または浸漬組成物である。

本発明の洗剤組成物は、液体、ゲル、粉末または錠剤の形態でよい。

【0159】

諸例泡沸成分および洗剤組成物で使用する略号

洗剤組成物中で、略記された成分は、下記の意味を有する。

L A S : ナトリウム線状C11-13アルキルベンゼンスルホネート

L A S (I) : カリウム線状または分岐鎖状のC11-13アルキルベンゼンスルホネート

T A S : ナトリウムタロウアルキルサルフェート

C_xyA S : ナトリウムC1x～C1yアルキルサルフェート

C46S A S : ナトリウムC14～C16第2級(2, 3)アルキルサルフェート

C_xyE z S : エチレンオキシドzモルと縮合したナトリウムC1x～C1yアルキルサルフェート

C_xyE z : 平均zモルのエチレンオキシドと縮合したC1x～C1yの主として線状の第1級アルコール

Q A S : R²·N⁺(CH₃)₂(C₂H₄OH)、R²=C12～C14

Q A S 1 : R²·N⁺(CH₃)₂(C₂H₄OH)、R²=C8～C11

A P A : C8～C10アミドプロピルジメチルアミン

セッケン : タロウおよびココナッツ脂肪酸の80/20混合物に由来するナトリウム線状アルキルカルボキシレート

STS: ナトリウムトルエンスルホネート

CFAA: C12~C14 (ココ) アルキルN-メチルグルカミド

TFAA: C16~C18アルキルN-メチルグルカミド

TPKFA: C12~C14topped whole cut脂肪酸

STPP: 無水トリポリリン酸ナトリウム

TSP: ピロリン酸四ナトリウム

ゼオライトA: 式 $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ の水和アルミノケイ酸

ナトリウム、吸収性 70g/100g、99重量%が15ミクロン未満で0.04重量%が45ミクロンを超える様な粒子径を有する

NaSKS-6: 式 $\text{d-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶性層状ケイ酸塩

クエン酸I: 無水クエン酸、80%が40ミクロン~70ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が55ミクロンである

クエン酸II: 無水クエン酸、80%が15ミクロン~40ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が25ミクロンである

リンゴ酸: 無水リンゴ酸、80%が50ミクロン~100ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が75ミクロンである

マレイン酸: 無水マレイン酸、80%が5ミクロン~30ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が15ミクロンである

酒石酸: 無水酒石酸、80%が25ミクロン~75ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が50ミクロンである

炭酸塩I: 無水炭酸ナトリウム、80体積%が50ミクロン~150ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が100ミクロンである

炭酸塩II: 無水炭酸ナトリウム、80体積%が35ミクロン~75ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が55ミクロンである

重炭酸塩II: 無水重炭酸ナトリウム、80体積%が100ミクロン~200ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が150ミクロンである

重炭酸塩I: 無水重炭酸ナトリウム、80体積%が15ミクロン~40ミクロンの粒子径を有し、体積平均粒子径が25ミクロンである

ケイ酸塩: 無定形ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2: \text{Na}_2\text{O} = 2.0:1$)

硫酸塩：無水硫酸ナトリウム

硫酸Mg：無水硫酸マグネシウム

クエン酸塩：クエン酸三ナトリウム二水和物、活性86.4%、粒子径分布4.2
5 μm～850 μm

MA/AA：マレイン酸/アクリル酸1:4の共重合体、平均分子量約70,000

MA/AA (1)：マレイン酸/アクリル酸4:6の共重合体、平均分子量約10,000

AA：ナトリウムポリアクリレート重合体、平均分子量4,500

CMC：ナトリウムカルポキシメチルセルロース

セルロースエーテル：メチルセルロースエーテル、重合度650、信越化学製

プロテアーゼ：タンパク質分解酵素、活性酵素3.3重量%、Savinaseの商品名
でNOVO Industries A/S から販売

プロテアーゼI：タンパク質分解酵素、活性酵素4重量%、国際特許第WO95
/10591号に記載、Genencor Int. Inc. から販売

Alcalase：タンパク分解酵素、活性酵素5.3重量%、NOVO Industries A/S か
ら販売

セルラーゼ：セルロース分解酵素、活性酵素0.23重量%、NOVO Industries
A/S からCarezymeの商品名で販売

アミラーゼ：デンプン分解酵素、活性酵素1.6重量%、NOVO Industries A/S
からTermamyl 120T の商品名で販売

リバーゼ：脂肪分解酵素、活性酵素2.0重量%、NOVO Industries A/S からLi
polaseの商品名で販売

リバーゼ(1)：脂肪分解酵素、活性酵素2.0重量%、NOVO Industries A/S
からLipolase Ultraの商品名で販売

Endolase：エンドグルカナーゼ酵素、活性酵素1.5重量%、NOVO Industries
A/S から販売

PB4：公称式NaBO₂·3H₂O·H₂O₂の過ホウ酸ナトリウム四水和物を含
む粒子、重量平均粒子径950ミクロン、85%の粒子が850ミクロン～95

0ミクロンの粒子径を有する

P B 1 : 公称式 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ の無水過ホウ酸ナトリウム漂白剤を含む粒子、重量平均粒子径 800ミクロン、85%の粒子が750ミクロン～950ミクロンの粒子径を有する

過炭酸塩 : 公称式 $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ の過炭酸ナトリウムを含む粒子、重量平均粒子径 850ミクロン、5%以下が600ミクロン未満の粒子径、2%以下が1180ミクロンを超える粒子径を有する

N O B S / L O B S / D O B A : ナトリウム塩の形態のノナノイルオキシベンゼンスルホネート/ラウリルオキシベンゼンスルホネートまたはデカニルオキシ安息香酸を含んでなる粒子、重量平均粒子径 750ミクロン～900ミクロン

N A C - O B S : (6-ノナミドカブロイル) オキシベンゼンスルホネートを含んでなる粒子、重量平均粒子径 825ミクロン～875ミクロン

T A E D I : テトラアセチルエチレンジアミンを含む粒子、重量平均粒子径 700ミクロン～1000ミクロン

T A E D II : テトラアセチルエチレンジアミン、粒子径 150ミクロン～600ミクロン

D T P A : ジエチレントリアミンペニタ酢酸

D T P M P : ジエチレントリアミンペニタ (メチレンホスホン酸塩) 、Monsanto から Dequest 2060 の商品名で販売

光活性化漂白剤 (1) : 可溶性デキストリン重合体中にカプセル収容されたスルホン化亜鉛フタロシアニン

光活性化漂白剤 (2) : 可溶性デキストリン重合体中にカプセル収容されたスルホン化アルミノフタロシアニン

ライトナー1 : ニナトリウム 4, 4' - ビス (2-スルホスチリル) ビフェニル

ライトナー2 : ニナトリウム 4, 4' - ビス (4-アニリノ-6-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル) アミノ) スチルベン-2 : 2' - ジスルホネート

E D D S : エチレンジアミン-N, N' - ジコハク酸、そのナトリウム塩の形態

にある (S, S) 異性体

H E D P : 1, 1-ヒドロキシエタンジホスホン酸

P E G x : ポリエチレングリコール、分子量 x (典型的には 4,000)

P E O : ポリエチレンオキシド、平均分子量 50,000

T E P A E : テトラエチレンペントアミンエトキシレート

P V I : ポリビニルイミダゾール、平均分子量 20,000

P V P : ポリビニルピロリドン重合体、平均分子量 60,000

P V N O : ポリビニルピリジン N-オキシド重合体、平均分子量 50,000

P V P V I : ポリビニルピロリドンとビニルイミダゾールの共重合体、平均分子量 20,000

Q E A : ビス((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(C_H3)-N-C₆H₁₂-N-(C_H3)ビス((C₂H₅O)-(C₂H₄O))_n、n = 20 ~ 30

S R P 1 : 陰イオン的に末端キャップしたポリエステル

S R P 2 : ジエトキシル化ポリ(1,2プロピレンテレフタレート)短ブロック重合体

P E I : ポリエチレンイミン、平均分子量 1800、平均エトキシル化度窒素 1 個あたり 7 エチレンオキシ残基

シリコーン消泡剤：分散剤としてシロキサン-オキシアルキレン共重合体を含むポリジメチルシロキサン気泡調整剤、該気泡調整剤の該分散剤に対する比率 1.0 : 1 ~ 100 : 1

乳白剤：水性モノスチレンラテックス混合物、BASF株式会社から Lytron 621 の商品名で販売

ワックス：パラフィンワックス

泡沸性顆粒：共圧縮したクエン酸 60 重量%、炭酸ナトリウム 40 重量%、または重量比 40 : 20 : 40 のリンゴ酸/炭酸ナトリウム/重炭酸ナトリウム

【0160】

下記の本発明の例では、量はすべて組成物の重量%で表示する。例示する洗剤は顆粒状洗剤であるが、錠剤を形成するために、例示する顆粒状洗剤を通常の圧縮錠剤形成工程にかけ、所望により被覆することができる。

【0161】

表I

下記の組成物は本発明に従う。

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
噴霧乾燥顆粒									
LAS	10.0	10.0	15.0	5.0	5.0	10.0	-	-	-
TAS	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
MBAS	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-
C ₁₂ AS	-	-	1.0	-	2.0	2.0	-	-	-
C ₁₂ AES	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
QAS	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-
DTPA, HBDPおよび/	0.3	0.3	0.5	0.3	-	-	-	-	-
またはEDDS									
MgSO ₄	0.5	0.5	0.1	-	-	-	-	-	-
クエン酸ナトリウム	-	-	-	3.0	5.0	-	-	-	-
炭酸ナトリウム	10.0	7.0	15.0	-	-	10.0	-	-	-
硫酸ナトリウム	5.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	-	-
ケイ酸ナトリウム1.6R	-	2.0	4.0	-	2.0	-	-	-	-
ゼオライトA	16.0	18.0	17.0	20.0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3.0	5.0	-	-	-	-
MA/AAまたはAA	1.0	2.0	10.0	-	-	2.0	-	-	-
PEG 4000	-	2.0	-	1.0	-	1.0	-	-	-
QEA	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-
ライトナー	0.05	0.05	0.05	-	0.05	-	-	-	-
シリコーン油	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-
泡沸性顆粒	10	7.0	-	-	-	-	-	-	-
凝集物									
LAS	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-
MBAS	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
C ₁₂ AS	-	-	1.5	2.5	-	-	2.0	-	-
AE ₆ またはAE ₆	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5
炭酸塩	-	-	2.0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	-
クエン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
CFAA	-	-	2.0	4.0	-	-	-	-	-
クエン酸	-	-	-	-	-	4.0	-	1.0	1.0
QEA	-	-	-	-	-	2.0	2.0	1.0	-
SRP	-	-	-	-	-	1.0	1.0	0.2	-
ゼオライトA	-	-	-	5.0	6.0	15.0	26.0	15.0	16.0
ケイ酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-

ビルダー凝集物									
SKS-6	6.0	12.0	-	-	6.0	3.0	-	7.0	10.0
LAS	4.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	10.0	12.0
乾燥添加粒子状成分									
泡持性顆粒	-	-	-	4.0	25	8.0	12.0	2.0	4.0
QEA	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	-
NACAOBS	3.0	-	-	4.5	-	-	-	2.5	-
NOBS	1.0	3.0	3.0	-	-	-	-	-	5.0
TAED I	2.5	-	-	1.5	2.5	6.5	-	1.6	-
MBAS	-	-	-	8.0	-	-	8.0	-	4.0
LAS (フレーク)	10.0	8.0	-	-	-	-	-	8.0	-
クエン酸II	-	-	-	-	-	-	-	-	-
スプレー									
ライトナー	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	-	0.6	0.3
染料	-	-	-	0.3	0.05	0.1	-	-	-
AE 7	-	-	-	-	-	0.5	-	0.7	-
香料	1.0	0.5	1.1	0.8	0.3	0.5	0.3	0.5	-
乾燥添加									
クエン酸塩	-	-	16.0	4.0	-	5.0	15.0	-	5.0
過炭酸塩	15.0	3.0	6.0	10.0	-	-	24.0	18.0	5.0
過ホウ酸塩	-	-	-	-	6.0	18.0	-	-	-
光漂白剤	0.02	0.02	0.02	0.1	0.05	-	0.3	-	0.03
酵素 (セルラーゼ、 アミラーゼ、プロ テアーゼ、リバーゼ)	1.3	0.3	0.5	0.5	0.8	2.0	0.5	0.16	0.2
炭酸塩	0.0	10.0	-	-	-	5.0	8.0	10.0	5.0
香料 (カプセル中)	-	0.5	0.5	-	0.3	-	0.2	-	-
シリコーン消泡剤	1.0	0.6	0.3	-	0.10	0.5	1.0	0.3	1.2
セッケン	0.5	0.2	0.3	3.0	0.5	-	-	0.3	-
クエン酸 (I または 粗製)	-	-	-	6.0	5.0	-	-	-	5.0
染色炭酸塩 (青、緑)	0.5	0.5	1.0	2.0	-	0.5	0.5	0.5	1.0
SKS-6	-	-	-	4.0	-	-	-	6.0	-
充填材合計で 100 %									

【0162】

表II

下記の組成物は本発明に従う。

【表2】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
<u>噴霧乾燥顆粒</u>									
LASまたはLAS(I)	10.0	10.0	16.0	5.0	5.0	10.0	-	-	-
TAS	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
MBAS	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-
C ₁₆ AS	-	-	1.0	-	2.0	2.0	-	-	-
C ₁₆ AES	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
QAS	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-
DTPA, HEDPおよび／またはEDDS	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	-	-	-
MgSO ₄	0.5	0.4	0.1	-	-	-	-	-	-
クエン酸ナトリウム	10.0	12.0	17.0	3.0	5.0	-	-	-	-
炭酸ナトリウム	15.0	8.0	15.0	-	-	10.0	-	-	-
硫酸ナトリウム	5.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	-	-
ケイ酸ナトリウム1.6R	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-
ゼオライトA	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-
SKS-6	-	-	-	3.0	5.0	-	-	-	-
MA/AAまたはAA	1.0	2.0	10.0	-	-	2.0	-	-	-
PEG 4000	-	2.0	-	1.0	-	1.0	-	-	-
QEA	1.0	-	-	-	1.0	-	-	-	-
ライトナー	0.05	0.05	0.05	-	0.05	-	-	-	-
シリコーン油	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	-	-
泡沸性顆粒I, III, IV	5	12	-	-	-	-	-	-	-
<u>VIIまたはVIII</u>									
<u>凝集物</u>									
LAS	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-
MBAS	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
C ₁₆ AS	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
AE ₂	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5
炭酸塩	-	-	-	-	4.0	1.0	1.0	1.0	-
クエン酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0
CFAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
クエン酸	-	-	-	-	-	4.0	-	1.0	1.0
QEA	-	-	-	-	-	2.0	2.0	1.0	-
SRP	-	-	-	-	-	1.0	1.0	0.2	-
ゼオライトA	-	-	-	-	-	15.0	26.0	15.0	16.0
ケイ酸ナトリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-

T A E D II									
ビルダー凝集物									
S K S - 6	6.0	5.0	-	-	6.0	3.0	-	7.0	10.0
L A S	4.0	5.0	-	-	5.0	3.0	-	10.0	12.0
乾燥添加粒子状成分									
泡沸性顕粒	-	10.0	4.0	5	15	8.0	2.0	20	4.0
N A C A O B S	3.0	-	-	1.5	-	-	-	5.5	-
N O B S / L O B S / D O B S	-	3.0	3.0	-	-	-	-	-	5.0
T A E D I	2.5	-	-	1.5	2.5	6.5	-	1.5	-
M B A S	-	-	-	8.0	-	-	8.0	-	4.0
L A S (フレーク)	-	-	-	-	-	-	-	8.0	-
スプレー									
ライトナー	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	-	0.6	-
染料	-	-	-	0.3	0.05	0.1	-	-	-
A E 7	-	-	-	-	-	0.5	-	0.7	-
香料	-	-	-	0.8	-	0.5	0.8	0.5	1.0
乾燥添加									
Q E A	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	-
クエン酸塩	4.0	-	3.0	4.0	-	5.0	15.0	-	5.0
過炭酸塩	15.0	3.0	6.0	10.0	-	-	12.0	18.0	5.0
過ホウ酸塩	-	-	-	-	6.0	18.0	-	-	-
光漂白剤	0.02	0.02	0.02	0.1	0.05	-	0.3	-	0.03
酵素 (セルラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、リバーゼ)	1.5	0.3	0.5	0.5	0.8	2.0	0.5	0.16	0.2
炭酸塩II	-	-	-	-	-	5.0	8.0	10.0	5.0
香料 (カプセル中)	0.6	0.5	0.5	-	0.3	0.5	0.2	0.1	0.6
発泡抑制剤	1.0	0.6	0.3	-	0.10	0.5	1.0	0.3	1.2
セッケン	0.5	0.2	0.3	3.0	0.5	-	-	0.3	-
クエン酸II	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0
染色炭酸塩 (青、緑)	0.5	0.5	?	2.0	-	0.5	0.5	0.5	1.0
S K S - 6	-	-	-	4.0	-	-	-	6.0	-
充填材合計で 100 %									

【0163】

表III

本発明の高密度、漂白剤含有洗剤处方物を以下に示す。

【表3】

	A	B	C
プロウンパウダー			
ゼオライトA	-	-	15.0
硫酸ナトリウム	0.0	5.0	0.0
LAS	3.0	-	3.0
C45AS	3.0	2.0	4.0
QAS	-	-	1.5
DTPMP	0.4	0.4	0.4
CMC	0.4	0.4	0.4
MA/AA	4.0	2.0	2.0
泡沸性顆粒	7.0	-	-
TAED	-	-	3.0
漂白物			
泡沸性顆粒	7.0	-	7.0
QAS	1.0	-	-
LAS	-	11.0	7.0
TAS	2.0	2.0	1.0
ケイ酸塩	3.0	-	4.0
ゼオライトA	8.0	8.0	8.0
炭酸塩	8.0	8.0	4.0
漂白物			
NaSKS-5(I)または(II)	15.0	12.0	5.0
LAS	8.0	7.0	4.0
AS	5.0	-	-
スプレー			
香料	0.3	0.3	0.3
C25E3	2.0	-	2.0
ライトナー	0.1	0.4	-
光漂白剤	0.03	0.05	-
乾燥添加剤			
QEA	1.0	0.5	0.5
クエン酸I	5.0	-	2.0
重炭酸塩I	-	3.0	-
炭酸塩II	8.0	15.0	10.0
NAC OBS	6.0	-	5.0
マンガン触媒	-	-	0.3
TAED I	-	3.0	-
NOBS	-	2.0	-

過炭酸塩	14.0	7.0	10.0
ポリエチレンオキシド MW 5,000,000	-	-	0.2
ペントナイトクレー	-	-	10.0
泡沸性顆粒	-	5.5	7.5
プロテアーゼ	1.0	1.0	1.0
リバーゼ	0.4	0.4	0.4
アミラーゼ	0.6	0.6	0.6
セルラーゼ	0.6	0.6	0.6
シリコーン消泡剤	5.0	5.0	5.0
乾燥添加剤			
硫酸ナトリウム	0.0	3.0	0.0
残り（水分およびその他の成分）	100.0	100.0	100.0
密度 (g/リットル)	850	850	850

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. 7. Filed Application No.
PCT/US 99/05064A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/12 C11D11/00

B. FIELDS SEARCHED

Machinery documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than machinery documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 303 629 A (STRACK HANS ET AL) 1 December 1981 (1981-12-01) column 1, line 57 -column 2, line 3; examples 1,2	1-3,5, 8-11,14 4,12
X	US 4 219 535 A (IMAFUKU SHIGEHISA ET AL) 26 August 1980 (1980-08-26) column 2, line 61 -column 3, line 4; examples 3-1,31	1-3,5, 8-11,14 4,12
X	US 4 263 266 A (MICHEL MAX ET AL) 21 April 1981 (1981-04-21) column 7, line 1 - line 68; examples 1,4,6	1-3,5, 8-11 4,12,13
X	EP 0 357 989 A (DEGUSSA) 14 March 1990 (1990-03-14) page 2, line 29 -page 3, line 10; claim 2	1-4,10, 11
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubt on priority, date(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other consideration
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention
- *Z* document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other specific documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *W* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 November 1999

Date of mailing of the International search report

30/11/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 8018 Potsdamer 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel. (491-70) 840-2040, Fax. 91 991 0074,
Fax: (+31-70) 840-0016

Authorized officer

Saunders, T.

Form PCT/REM/010 (Record sheet) (July 1990)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inv. No. Serial Application No.
PCT/US 99/05064

C(OnRequest) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Classification of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Reference to claim No.
X	WO 94 00545 A (UNILEVER) 6 January 1994 (1994-01-06) claim 1; examples I-IV	1-3,5, 10,11 4,6
A	GB 1 473 201 A (HENKEL & CIE GMBH) 11 May 1977 (1977-05-11) page 15, line 27 - line 37; examples 1,2	1-5, 8-12,14
A	DE 27 53 477 A (HENKEL KGAA) 7 June 1979 (1979-06-07) page 20, paragraph 2; claims 1,2; example 1	1-5, 8-12,14
A	WO 96 34828 A (CROSFIELD LIMITED) 7 November 1996 (1996-11-07) page 9, line 23 - line 29; example 3	1-5, 10-12
1		

Form PCT/ISA/2010 (continuation of cover sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.
PCT/US 99/05064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4303629 A	01-12-1981	DE 2651485 A BE 860754 A BR 7707509 A CA 1082161 A CH 631944 A ES 463993 A FR 2370688 A GB 1571534 A IT 1143826 B JP 1481431 C JP 57027916 A JP 63024925 B JP 57023695 A JP 53060897 A NL 7709453 A, B,	24-05-1978 10-05-1978 01-08-1978 22-07-1980 15-09-1982 16-07-1978 09-06-1978 16-07-1980 22-10-1986 10-02-1989 15-02-1982 23-05-1988 06-02-1982 31-05-1978 16-05-1978
US 4219535 A	26-08-1980	JP 1094530 C JP 53047408 A JP 55018479 B JP 1161191 C JP 52062315 A JP 57014798 B JP 1218895 C JP 52065503 A JP 58051992 B CA 10871152 A DE 2652409 A DE 2660682 C DE 2660683 C FR 2332321 A GB 1571004 A GB 1571003 A NL 7612844 A, B, US 4102977 A US 4238346 A	27-04-1982 27-04-1978 19-05-1980 10-08-1983 23-05-1977 26-03-1982 26-07-1984 31-05-1977 19-11-1983 07-10-1980 26-05-1977 26-05-1988 26-05-1988 17-06-1977 09-07-1980 09-07-1980 23-05-1977 25-07-1978 09-12-1980
US 4263266 A	21-04-1981	FR 2392932 A AT 385023 B AT 404478 A BE 867781 A CH 631582 A DE 2824342 A DK 247078 A, B, ES 470445 A FI 781728 A, B, GB 1501040 A IE 46926 B IT 1104706 B JP 1248557 C JP 54016399 A JP 58025046 B LU 79748 A NL 7806039 A, B, PT 68129 A SE 430245 B SE 7806514 A YU 131278 A	29-12-1978 10-02-1988 15-05-1991 04-12-1978 31-08-1982 21-12-1978 09-02-1979 01-01-1979 04-10-1978 21-10-1981 02-11-1983 28-10-1985 25-01-1985 06-02-1979 25-05-1983 02-02-1979 05-12-1978 01-07-1978 31-10-1983 04-12-1978 31-10-1982

Form PCT/ISA/010 (Initial family record) (July 1988)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Search Application No.
PCT/US 99/05064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0357989 A	14-03-1990	AT 118243 T DD 285557 A DE 3928400 A DE 58908977 D DK 393989 A EP 0356625 A JP 2111622 A LV 5281 A NO 174109 C PT 91423 A, B SU 1792423 A TR 24638 A YU 52990 A	15-02-1990 19-12-1990 22-02-1990 23-03-1995 13-02-1990 07-03-1990 24-04-1990 10-10-1993 16-03-1994 08-03-1990 30-01-1993 25-12-1991 28-05-1992
WO 9400545 A	06-01-1994	AU 4326193 A	24-01-1994
GB 1473201 A	11-05-1977	AT 373621 B AT 330930 B AT 381502 A AT 381503 A AT 396691 B AT 339454 B AT 375391 B AT 381504 B AR 201687 A AT 327773 A AT 530475 A AT 368185 B AU 6781374 A AU 6865874 A AU 7024274 A BE 813581 A BE 814581 A BE 816560 A CA 1036455 A CH 602961 A CY 1185 A DD 112673 A DE 2412836 A DE 2412837 A DE 2412838 A DE 2462497 A DK 151231 B ES 425203 A FI 58652 B FR 2225568 A FR 2236928 A FR 2234366 A GB 1464427 A GB 1473571 A GB 1473202 A HK 28584 A IE 40918 B IT 1009446 B JP 1309316 C JP 50012381 A JP 57051798 B JP 1352446 C	10-02-1984 26-07-1976 27-10-1986 27-10-1986 25-11-1993 25-10-1977 25-07-1984 27-10-1986 08-04-1975 15-12-1975 15-12-1976 27-09-1982 16-10-1975 06-11-1975 08-01-1976 11-10-1974 06-11-1974 19-12-1974 15-08-1978 15-08-1978 07-10-1983 20-04-1975 21-11-1974 31-10-1974 16-01-1975 08-06-1977 16-11-1987 01-11-1976 28-11-1980 08-11-1974 07-02-1975 17-01-1975 16-02-1977 18-05-1977 11-05-1977 06-04-1984 12-09-1979 10-12-1976 26-03-1986 07-02-1975 26-12-1992 11-12-1986

Form PCT/ISA/010 (Patent family entries) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patentability numbers

Int. Patent Application No.
PCT/US 99/05064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1473201 A		JP 5400008 A JP 59023356 B JP 1284152 C JP 54000009 A JP 59016596 B KE 3321 A LU 69838 A LU 70004 A	05-01-1979 01-06-1984 27-09-1985 05-01-1979 16-04-1984 16-09-1983 21-11-1974 28-11-1974
DE 2753477 A	07-06-1979	None	
WO 9634828 A	07-11-1996	AU 5501396 A BR 9608167 A CA 2216151 A CH 1183089 A EP 0823884 A JP 115044310 T	21-11-1996 09-02-1999 07-11-1996 27-05-1998 18-02-1998 20-04-1999

Form PCT/ISA/010 (patent family version) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ピーター、ラザフォード、ブルーアム
イギリス国クローカロック、レートン、ウェストバーン、カーカサイド

(72)発明者 ジョージ、バージェス
イギリス国ノーサンバーランド、クラムリントン、サウスフィールド、リー、ウィンドバーグ、ドライブ、81

(72)発明者 リチャード、ティモシー、ハートショーン
イギリス国ノーサンバーランド、ワイラム、ディーン、ロード、139

(72)発明者 ユージン、ジョセフ、バンチェリ
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、タンベリーナ、レイン、7420

F ターム(参考) 4H003 AB03 AB19 AB27 AB31 AC05
AC08 AE06 DA01 EA12 EA15
EA16 EA20 EA28 EB08 EB12
EB20 EB22 EB24 EB26 EB32
EB36 EB37 EB38 EC01 EC02
EC03 EE05 FA12 FA21